



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ

**Ανάπτυξη Δυναμικού Μοντέλου
Κυψέλης Καυσίμου Μembrάνης Ανταλλαγής Πρωτονίων (PEMFC) και
Πειραματική Επιβεβαίωση για Βελτιστοποίηση της Απόδοσης σε
Εφαρμογές Ηλεκτροκίνησης**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Κωνσταντίνος Μ. Παπασχαλής

Επιβλέπων : Αντώνιος Κλαδάς
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούλιος 2010



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ

**Ανάπτυξη Δυναμικού Μοντέλου
Κυψέλης Καυσίμου Μembrάνης Ανταλλαγής Πρωτονίων (PEMFC) και
Πειραματική Επιβεβαίωση για Βελτιστοποίηση της Απόδοσης σε
Εφαρμογές Ηλεκτροκίνησης**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Κωνσταντίνος Μ. Παπασχαλής

**Επιβλέπων : Αντώνιος Κλαδάς
Καθηγητής Ε.Μ.Π.**

Εγκρίθηκε από τριμελή εξεταστική επιτροπή την 14^η Ιουλίου 2010

.....
Α. Κλαδάς
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Σ.Μανιάς
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Σ.Παπαθανασίου
Επ.Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούλιος 2010

.....

Κωνσταντίνος Μ. Παπαπασχάλης
Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright ©Κωνσταντίνος Παπαπασχάλης. 2010
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη των τεχνολογικών χαρακτηριστικών των κυψελών καυσίμου οι οποίες αποτελούν υποσχόμενη διάταξη αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας.

Σε ένα πρώτο βήμα αναλύεται το θεωρητικό υπόβαθρο της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου και παρουσιάζονται τα περισσότερα διαδεδομένα ηλεκτρικά ισοδύναμα κυκλώματα αναπαράστασής τους.

Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στις κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC), οι οποίες παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της μεγάλης πυκνότητας ισχύος, του υψηλού βαθμού απόδοσης, του μικρού χρόνου εκκίνησης, της μεγάλης διάρκειας ζωής καθώς και των χαμηλών σχετικά θερμοκρασιών λειτουργίας που εμφανίζουν. Λόγω των παραπάνω χαρακτηριστικών τους αναμένεται να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στον τομέα των μεταφορών αλλά και σε πλήθος άλλων εφαρμογών στο εγγύς μέλλον.

Σε ένα δεύτερο βήμα επιχειρείται η περιγραφή και αναπαράσταση των λειτουργικών χαρακτηριστικών των κυψελών καυσίμου τύπου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) καθώς και η ανάπτυξη ενός ολοκληρωμένου μοντέλου προσομοίωσης κυψέλης καυσίμου υδρογόνου κατάλληλου για αξιόπιστη προσέγγιση της συμπεριφοράς της τόσο σε μόνιμη κατάσταση λειτουργίας όσο και σε περιπτώσεις δυναμικών μεταβολών του φορτίου της. Το μοντέλο αυτό προτείνεται για ενσωμάτωση σε εκτιμητή κατάσταση της κυψέλης ο οποίος είναι απαραίτητος στις εφαρμογές συστημάτων ελέγχου χωρίς αισθητήρες. Στόχος της προτεινόμενης μεθοδολογίας προσομοίωσης της κυψέλης καυσίμου είναι ο σχεδιασμός συστημάτων ηλεκτρικής κίνησης οχημάτων.

Τέλος πραγματοποιείται πειραματική επιβεβαίωση των δυναμικών μεταβολών που παρατηρούνται στην συστοιχία κυψελών καυσίμου τύπου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων ισχύος 500 W, η οποία χρησιμοποιήθηκε στο σύστημα ηλεκτρικής κίνησης του πρότυπου ερευνητικού οχήματος εξοικονόμησης ενέργειας «Προμηθέας», το οποίο αναπτύχθηκε από την αντίστοιχη ομάδα του Εργαστηρίου Ηλεκτρικών Μηχανών και Ηλεκτρονικών Ισχύος του ΕΜΠ.

Λέξεις κλειδιά

Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM Fuel Cells), δυναμική απόκριση, μεταβατική συμπεριφορά, ισοδύναμα ηλεκτρικά κυκλώματα, θερμικό μοντέλο, εκτιμητής κατάστασης, θερμικό μοντέλο συγκεντρωμένων παραμέτρων, μεθοδολογίες μοντελοποίησης.

Abstract

The purpose of this thesis is the study of fuel cells as an alternative electric energy storage device. It overviews the theoretical background of this technology and the respective electrical equivalent circuits.

Particular emphasis is given to fuel cells of proton exchange membrane type (PEM Fuel Cells), which are of particular interest because of their high power density, high efficiency, small start-up time and low operating temperatures. Because of these characteristics, PEM fuel cells are likely to play an important role not only in the transportation sector but also in many other applications in the near future.

In a first step a functional description and representation of PEM Fuel Cells is undertaken and an equivalent electrical model for PEM fuel cells is developed concerning both steady state and dynamic behavior under load variations. This model can be used in state estimators for sensor-less control applications. It can also be implemented in the design of power electric drives for transportation systems.

Finally, experimental validation is performed in the proton exchange membrane fuel cell stack of 500W used in the research prototype vehicle "Prometheus" developed by the respective team of the Laboratory of Electrical Machines and Power Electronics of NTUA.

Key Words

Proton exchange membrane fuel cells (PEM Fuel Cells), dynamic response, transient behavior, equivalent electrical circuits, thermal model, state estimator, lumped parameter equivalent circuits, modeling methodologies

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ηλεκτρικών Μηχανών και Ηλεκτρονικών Ισχύος του Τομέα Ηλεκτρικής Ισχύος της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Ηλεκτρονικών Υπολογιστών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Α. Κλαδά. Κατ'αρχάς θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή μου κ. Α. Κλαδά για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με αυτό το ενδιαφέρον και σύγχρονο θέμα καθώς και για την πολύτιμη βοήθεια που μου παρείχε καθ' όλη την πορεία εκπόνησης αυτής της διπλωματικής εργασίας. Επίσης, ευχαριστώ τους Καθηγητές μου κκ. Σ. Μανιά και Σ. Παπαθανασίου για τη συμμετοχή τους στην τριμελή εξεταστική επιτροπή.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Υποψήφιο Διδάκτορα κ. Κ. Λάσκαρη για τη βοήθειά του κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων καθώς και όλους τους συμφοιτητές μου, μέλη της ομάδας Eco Marathon, για τη συνεργασία τους και τις εμπειρίες που από κοινού αποκομίσαμε κατά την διάρκεια της κατασκευής του ηλεκτροκίνητου οχήματος «Προμηθέας».

Ακόμη θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον Προϊστάμενο του Τμήματος Τεχνολογιών Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας και Υδρογόνου του ΚΑΠΕ, κ. Εμμανουήλ Ζούλια, χημικό μηχανικό καθώς και στον ερευνητή κ. Γεώργιο Τζαμαλή, χημικό μηχανικό για τη συνεργασία και τη βοήθειά τους στη διενέργεια πειραματικών μετρήσεων στις εγκαταστάσεις του ΚΑΠΕ.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένεια μου για τη στήριξη που μου παρείχε σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου και ιδιαίτερα κατά το τελευταίο διάστημα εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

| | |
|--|----|
| 1.Εισαγωγή..... | 15 |
| 2. Κυριότεροι τύποι κυψελών καυσίμου | 17 |
| 2.1 Αρχή λειτουργίας κυψέλης καυσίμου..... | 17 |
| 2.2 Ιστορική αναδρομή..... | 20 |
| 2.3 Τύποι κυψελών καυσίμου..... | 24 |
| 2.3.1 Κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC)..... | 26 |
| 2.3.2 Αλκαλική κυψέλη καυσίμου (AFC)..... | 26 |
| 2.3.3 Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC)..... | 26 |
| 2.3.4 Κυψέλη καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC)..... | 27 |
| 2.3.5 Κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC)..... | 27 |
| 3.Ανάλυση Κυψέλης Καυσίμου Ανταλλαγής Πρωτονίων (PEMFC)..... | 28 |
| 3.1 Αρχή λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου..... | 28 |
| 3.2 Δομή της κυψέλης..... | 29 |
| 3.2.1 Η μεμβράνη πρωτονίων (Proton Exchange Membrane - PEM)..... | 30 |
| 3.2.2 Τα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου..... | 31 |
| 3.2.3 Στρώμα διάχυσης αερίων..... | 32 |
| 3.2.4 Πλάκα ροής των αερίων και διπολική πλάκα..... | 33 |
| 3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την λειτουργία της Κυψέλης καυσίμου..... | 34 |
| 3.4 Θερμοδυναμική προσέγγιση..... | 37 |
| 3.5 Μηχανισμοί που προκαλούν πτώση τάσεως..... | 40 |
| 3.5.1 Απώλειες ενεργοποίησης..... | 41 |
| 3.5.2 Ωμικές απώλειες..... | 42 |
| 3.5.3 Μείωση στη συγκέντρωση των αντιδρώντων..... | 43 |
| 3.6 Φαινόμενο ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας (charge double layer).... | 44 |
| 3.7 Χαρακτηριστική τάση-ρεύματος της κυψέλης..... | 46 |
| 3.8 Βαθμός απόδοσης..... | 47 |
| 4. Μοντελοποίηση της Κυψέλης Καυσίμου..... | 50 |
| 4.1 Μόνιμη κατάσταση..... | 50 |
| 4.2 Δυναμική απόκριση | 51 |
| 4.3 Ισοδύναμα ηλεκτρικά μοντέλα..... | 53 |
| 4.3.1 Μοντέλο Larminie-Dicks..... | 54 |

| | |
|---|----|
| 4.3.2 Μοντέλο Larminie..... | 57 |
| 4.3.3 Μοντέλο Wingelaar..... | 58 |
| 4.3.4 Αξιολόγηση των ισοδύναμων μοντέλων..... | 61 |
| 4.4 Θερμικό μοντέλο της Κυψέλης Καυσίμου..... | 63 |
| 4.4.1 Θερμικά φαινόμενα..... | 63 |
| 4.4.1.1 Αγωγή..... | 63 |
| 4.4.1.2 Συναγωγή..... | 64 |
| 4.4.1.3 Ακτινοβολία..... | 64 |
| 4.4.2 Θερμική αγωγιμότητα..... | 65 |
| 4.4.3 Θερμοχωρητικότητα..... | 66 |
| 4.4.4 Μοντέλο συγκεντρωμένων παραμέτρων..... | 67 |
| 4.5 Μοντέλο συντελεστή απόδοσης – Κατανάλωσης Υδρογόνου..... | 69 |
| 4.6 Μοντελοποίηση κυψέλης καυσίμου σε περιβάλλον Matlab – Simulink..... | 70 |
| 4.6.1 Μέθοδος διακοπής ρεύματος (Current Interrupt Method).. | 70 |
| 4.6.2 Υλοποίηση του μοντέλου Larminie Dicks σε Simulink..... | 72 |
| 4.6.3 Υλοποίηση του Θερμικού μοντέλου σε Matlab-Simulink.... | 74 |
| 4.6.4 Υλοποίηση Μοντέλου συντελεστή απόδοσης Κατανάλωσης Υδρογόνου σε Simulink..... | 76 |
| 5. Πειραματική Επιβεβαίωση του Προτεινόμενου μοντέλου..... | 79 |
| 5.1 Χαρακτηριστικά της συστοιχίας κυψελών καυσίμου..... | 79 |
| 5.2 Πειραματική διάταξη..... | 80 |
| 5.3 Χαρακτηριστικές κατασκευαστή- μετρούμενες χαρακτηριστικές..... | 82 |
| 5.4 Πειραματικά αποτελέσματα..... | 82 |
| 5.4.1 Κυψέλη αρχικά ανοικτοκυκλωμένη, βηματική μείωση του φορτίου..... | 84 |
| 5.4.2 Κυψέλη αρχικά προθερμασμένη υπό φορτίο σταδιακά μεγαλώνουμε την αντίσταση που είναι συνδεδεμένη στους Ακροδέκτες της..... | 86 |
| 5.4.3 Πειράματα για τη διερεύνηση της δυναμικής συμπεριφοράς της κυψέλης..... | 88 |
| 5.5 Αξιολόγηση πειραματικών αποτελεσμάτων..... | 90 |
| 6. Συμπεράσματα..... | 92 |
| 6.1 Συμπεράσματα – Επιστημονική συνεισφορά εργασίας..... | 93 |
| 6.2 Εργασίες για περαιτέρω διερεύνηση..... | 94 |

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

| | |
|--|----|
| Σχήμα 2.1 Λειτουργία της κυψέλης..... | 17 |
| Σχήμα 2.2 Αναπαράσταση Χημικών μετατροπών | 18 |
| Σχήμα 2.3 William Grove..... | 21 |
| Σχήμα 2.4 Η Ιστορική πρώτη δοκιμή, τεσσάρων κυψελών καυσίμου..... | 21 |
| Σχήμα 2.5 Αλκαλική κυψέλη καυσίμου που χρησιμοποιήθηκε στα διαστημικά προγράμματα της NASA..... | 22 |
| Σχήμα 2.6 Το υδρογονοκίνητο λεωφορείο FCHV της TOYOTA..... | 24 |
| Σχήμα 2.7 Η δομή των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου..... | 25 |
| Σχήμα 2.8 Αντιδράσεις ανόδου και καθόδου στους διάφορους τύπου κυψελών καυσίμου..... | 25 |
| Σχήμα 3.1: Χημικές αντιδράσεις μέσα στην κυψέλη PEM..... | 28 |
| Σχήμα 3.2 Εσωτερική δομή κυψέλης PEM..... | 30 |
| Σχήμα 3.3 Δομή του πολυμερές Nafion (C ₇ H ₇ F ₁₃ O ₅ S C ₂ F ₄)..... | 31 |
| Σχήμα 3.4 Σημεία χημικών αντιδράσεων..... | 32 |
| Σχήμα 3.5 Κανάλια για την ροή του αέρα- νερού σε μία πλάκα γραφίτη..... | 33 |
| Σχήμα 3.6 Συστοιχία κυψελών καυσίμου..... | 34 |
| Σχήμα 3.7 Φαινόμενο διπλού στρώματος p-n..... | 45 |
| Σχήμα 3.8 Διπλό ηλεκτροχημικό στρώμα..... | 45 |
| Σχήμα 3.9 Βαθμός απόδοσης διάφορων πηγών ηλεκτρικής ενέργειας..... | 49 |
| Σχήμα 4.1 Μοντέλο Larminie-Dicks..... | 54 |
| Σχήμα 4.2 Μοντέλο Larminie..... | 56 |
| Σχήμα 4.3 Μοντέλο Wingelaar..... | 59 |
| Σχήμα 4.4 Εύρος μεταβολής του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας για διάφορες κατηγορίες υλικών σε κανονικές θερμοκρασίες και πίεση..... | 66 |
| Σχήμα 4.5 Μοντέλο συγκεντρωμένων παραμέτρων για μία κυψέλη καυσίμου..... | 68 |
| Σχήμα 4.6 Μέθοδος διακοπής ρεύματος..... | 71 |
| Σχήμα 4.7 Προσομοίωση μοντέλου Larminie-Dicks σε περιβάλλον Matlab-Simulink..... | 72 |
| Σχήμα 4.8 Προσομοίωση θερμικού μοντέλου σε περιβάλλον Matlab-Simulink..... | 74 |
| Σχήμα 4.9 Υλοποίηση Μοντέλου συντελεστή απόδοσης – Κατανάλωσης Υδρογόνου σε Simulink..... | 76 |
| Σχήμα 4.10 Συνολικό μοντέλο που περιλαμβάνει τα μοντέλα των κεφαλαίων 4.6.1, 4.6.2, 4.6.3..... | 78 |

Σχήμα 5.1 Από αριστερά προς τα δεξιά διακρίνονται, η κυψέλη καυσίμου ο μετρητής ροής υδρογόνου, ο υποβιβαστής πίεσης, η φιάλη μεταλλικών υβριδίων και οι μεταβλητές αντιστάσεις81

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

| | |
|--|----|
| Πίνακας 3.1 Θερμοδυναμικά στοιχεία της κυψέλης καυσίμου H ₂ /O ₂ | 40 |
| Πίνακας 3.2: Αγωγιμότητες εξαρτημάτων κυψέλης καυσίμου..... | 43 |
| Πίνακας 4.1 θερμοχωρητικότητα διάφορων υλικών..... | 67 |
| Πίνακας 4.2 Τιμές των ηλεκτρικών στοιχείων του μοντέλου Larminie-Dicks.... | 71 |
| Πίνακας 5.1: Χαρακτηριστικά εξεταζόμενης συστοιχίας..... | 79 |

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

| | |
|--|----|
| Διάγραμμα 3.1 Σχετική υγρασία των αντιδρώντων σε διάφορες θερμοκρασίες λειτουργίας..... | 35 |
| Διάγραμμα 3.2 Όρια καλής λειτουργίας κυψέλης καυσίμου της εταιρίας Ballard-Βέλτιστη θερμοκρασία λειτουργίας συναρτήσει του ρεύματος..... | 36 |
| Διάγραμμα 3.3 Χαρακτηριστική Τάσης-Ρεύματος για διαφορετικές πιέσεις αντιδρώντων..... | 37 |
| Διάγραμμα 3.4 Χαρακτηριστική τάσης ρεύματος (V-I) μίας μόνο κυψέλης..... | 47 |
| Διάγραμμα 3.5 Βαθμός απόδοσης κυψέλης HHV..... | 48 |
| Διάγραμμα 4.1 Αναμενόμενες χαρακτηριστικές για διάφορες θερμοκρασίες λειτουργίας..... | 51 |
| Διάγραμμα 4.2 Αναμενόμενες χαρακτηριστικές για διάφορες πιέσεις αντιδρώντων..... | 51 |
| Διάγραμμα 4.3 Δυναμική μεταβολή του σημείου λειτουργίας..... | 52 |
| Διάγραμμα 4.4 Μορφή μεταβολών των τιμών V-I για τυπικές τιμές του μοντέλου Larminie-Dicks..... | 56 |
| Διάγραμμα 4.5 Μορφή μεταβολών των τιμών V-I για τυπικές τιμές του μοντέλου Larminie..... | 58 |
| Διάγραμμα 4.6 Μορφή μεταβολών των τιμών V-I για τυπικές τιμές του μοντέλου Wingelaar | 61 |
| Διάγραμμα 4.7 Χαρακτηριστική Τάση-Ρεύμα που προκύπτει απο το μοντέλο Lariminie – Dicks..... | 73 |
| Διάγραμμα 4.8 Δυναμική μεταβολή από I=0 σε I=24.4 Αμπερ..... | 73 |
| Διάγραμμα 4.9 Διαγράμματα Θερμοκρασίας – Χρόνου για ανάληψη ισχύος 245 Watt για 500 sec..... | 76 |
| Διάγραμμα 5.1 Διάγραμμα τάση-ρεύμα κατασκευαστή (μπλε) – μετρούμενο V-I(κόκκινο)..... | 82 |

| | |
|--|----|
| Διάγραμμα 5.2 Χαρακτηριστικές τάσης-ρεύματος για διάφορες θερμοκρασίες..... | 83 |
| Διάγραμμα 5.3 Σφάλμα μετρούμενης- προσομοιωμένης χαρακτηριστικής τάσης-ρεύματος για θερμοκρασία 45oC..... | 83 |
| Διάγραμμα 5.5 Στο διάγραμμα φαίνονται τα V_{stack} – I_{stack} συναρτήσεϊ του χρόνου..... | 84 |
| Διάγραμμα 5.6 Φαίνονται οι μετρούμενες και οι προσομοιωμένες τιμές..... | 85 |
| Διάγραμμα 5.7 Φαίνονται οι μετρούμενες και οι προσομοιωμένες τιμές των θερμοκρασιών στο κέντρο και στην άκρη της κυψέλης.(θερμοκρασία περιβάλλοντος 26oC)..... | 85 |
| Διάγραμμα 5.8 Φαίνονται οι μετρούμενες και οι προσομοιωμένες τιμές της κατανάλωσης υδρογόνου (σε κανονικά λίτρα ανα λεπτό)..... | 86 |
| Διάγραμμα 5.9 Μετρούμενες τιμές τάσης και ρεύματος συναρτήσεϊ του χρόνου..... | 87 |
| Διάγραμμα 5.10 Διαφορές στις μετρούμενες – προσομοιωμένες τιμές της ισχύς εξόδου της κυψέλης ($P= I_{stack} *V_{stack}$)..... | 87 |
| Διάγραμμα 5.11 Διαφορές στην μετρούμενη θερμοκρασία και στην προσομοιωμένη, Φαίνεται μόνο η θερμοκρασία στο κέντρο της κυψέλης T1...87 | 87 |
| Διάγραμμα 5.12 Φαίνονται οι μετρούμενες και οι προσομοιωμένες τιμές του συντελεστή απόδοσης (%)..... | 88 |
| Διάγραμμα 5.13 Μετρούμενη-προσομοιωμένη Τάση-χρόνος..... | 88 |
| Διάγραμμα 5.14 Μετρούμενη-προσομοιωμένη Ισχύς σε Watt..... | 89 |
| Διάγραμμα 5.15 Διακύμανση σχετικού σφάλματος της Ισχύος (%)..... | 89 |
| Διάγραμμα 5.16 Μετρούμενη-προσομοιωμένη Τάση-χρόνος..... | 89 |
| Διάγραμμα 5.17 Μετρούμενη-προσομοιωμένη Ισχύς σε Watt..... | 90 |
| Διάγραμμα 5.18 Διακύμανση σχετικού σφάλματος της Ισχύος (%)..... | 90 |

Εισαγωγή

Η ανάγκη απεξάρτησης από τα συμβατικά καύσιμα, τόσο στον τομέα της ηλεκτροπαραγωγής όσο κυρίως στον τομέα των μεταφορών οδήγησε τους επιστήμονες στην μελέτη αποδοτικών τρόπων μετασχηματισμού διάφορων μορφών ενέργειας σε ηλεκτρική. Οι κυψέλες υδρογόνου ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) αποτελούν μία ελκυστική εναλλακτική πρόταση αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας, κυρίως όσο αναφορά τις μεταφορές καθώς συνδυάζουν υψηλό βαθμό απόδοσης, μεγάλη πυκνότητα ισχύος, μικρό χρόνο εκκίνησης, μεγάλη διάρκεια ζωής και χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες λειτουργίας.

Ένα επιπλέον χαρακτηριστικό που οδήγησε στην ραγδαία ανάπτυξη των κυψελών υδρογόνου τα τελευταία χρόνια είναι η μηδενική εκπομπή ρύπων κατά τη λειτουργία τους, γεγονός που οδήγησε στην ανάπτυξη και κυκλοφορία ηλεκτρικών οχημάτων που τροφοδοτούνται αποκλειστικά με κυψέλες καυσίμου ή υβριδικών αυτοκινήτων.

Οι κυψέλες υδρογόνου συναντώνται επίσης σε μια πλειάδα άλλων εφαρμογών μικρής κυρίως ισχύος λόγω του υψηλού κατασκευαστικού κόστους τους. Τέτοιες εφαρμογές είναι μικρές μονάδες ηλεκτρόλυσης, μονάδες φόρτισης μπαταριών, ηλεκτροδότηση μικρών απομονωμένων οικιών και μονάδες αδιάλειπτης παροχής ενέργειας (UPS).

Στην παρούσα εργασία επιχειρείται, η περιγραφή της λειτουργίας των κυψελών ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC), η ανάπτυξη ενός μοντέλου προσομοίωσης κυψέλης καυσίμου υδρογόνου τόσο στην μόνιμη κατάσταση όσο και σε δυναμικές μεταβολές του φορτίου της με στόχο τη βελτιστοποίηση της απόδοσής της σε μεταβαλλόμενο φορτίο.

Η πειραματική επιβεβαίωση πραγματοποιήθηκε σε κυψέλη υδρογόνου ονομαστικής ισχύος 500 W που χρησιμοποιείται για την τροφοδότηση πρότυπου ερευνητικού ηλεκτροκίνητου οχήματος πολύ χαμηλής κατανάλωσης. Το όχημα αυτό με την επωνυμία «Προμηθέας» σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε στο Εργαστήριο Ηλεκτρικών Μηχανών και Ηλεκτρονικών Ισχύος του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου στα πλαίσια συμμετοχής των σπουδαστών στον Πανευρωπαϊκό Διαγωνισμό Εξοικονόμησης καυσίμου ShellEcoMarathon, ο οποίος τελεί υπό την αιγίδα της Ευρωπαϊκής Επιτροπής. Το προτεινόμενο μοντέλο αποτελεί κατάλληλη τροποποίηση του μοντέλου Larminie-Dicks προκειμένου να θεωρηθεί η μεταβολή της θερμοκρασίας, ο συντελεστής απόδοσης της διάταξης και η κατανάλωσή της σε υδρογόνο.

Η εργασία αναπτύσσεται σε έξι κεφάλαια ως εξής:

Στο **1ο κεφάλαιο** μετά από μία εισαγωγική παρουσίαση του θέματος αναλύεται ο στόχος της εργασίας και αναφέρεται συνοπτικά το περιεχόμενο κάθε κεφαλαίου.

Στο **κεφάλαιο 2** περιγράφεται η βασική αρχή λειτουργίας που διέπει τις κυψέλες καυσίμου και γίνεται μια σύγκριση με τις άλλες διατάξεις αποθήκευσης ενέργειας. Στη συνέχεια επιχειρείται μία ιστορική αναδρομή στην έρευνα και την ανάπτυξη των κυψελών καυσίμου καθώς και σε διάφορες εφαρμογές που αναπτύχθηκαν. Τέλος επισημαίνονται οι τύποι κυψελών καυσίμου που είναι σήμερα διαθέσιμες.

Στο **κεφάλαιο 3** περιγράφεται η τεχνολογία της κυψέλης καυσίμου τύπου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων. Περιγράφεται η δομή της κυψέλης και παρουσιάζονται λεπτομερειακά οι θερμοδυναμικοί μηχανισμοί που διέπουν αυτόν τον τύπο κυψέλης καυσίμου.

Το **κεφάλαιο 4** αναφέρεται στη δυναμική συμπεριφορά της κυψέλης κατά τη διάρκεια μεταβατικών φαινομένων. Παρουσιάζονται τα φαινόμενα που προκαλούν καθυστερήσεις στο χρόνο αποκατάστασης της τάσεως καθώς το φορτίο αυξάνεται γρήγορα. Ιδιαίτερη αναφορά γίνεται στα μοντέλα που περιγράφουν τη δυναμική συμπεριφορά της κυψέλης και παρουσιάζονται τα σημαντικότερα μοντέλα που έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία. Τα μοντέλα αυτά, που βασίζονται σε ισοδύναμα ηλεκτρικά κυκλώματα προκειμένου να προσομοιωθεί η δυναμική λειτουργία της μεμβράνης, αξιολογούνται και επιλέγεται το μοντέλο Larminie-Dicks ως καταλληλότερο για την προσομοίωση της υπό μελέτη κυψέλης. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι μηχανισμοί με τους οποίους γίνεται η μεταφορά θερμότητας και προτείνεται ένα ισοδύναμο θερμικό μοντέλο συγκεντρωμένων παραμέτρων για να περιγράψει τη θερμοκρασία της κυψέλης συναρτήσει του χρόνου. Κατόπιν επιχειρείται να κατασκευαστεί μοντέλο που να προβλέπει την ποσότητα του καταναλισκόμενου υδρογόνου καθώς επίσης και τον συντελεστή απόδοσης της διάταξης. Τέλος υλοποιούνται τα προαναφερόμενα μοντέλα σε υπολογιστικό περιβάλλον Matlab-Simulink και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων.

Στο **Κεφάλαιο 5** περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό των παραμέτρων του προτεινόμενου μοντέλου και συγκρίνονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης με τα αντίστοιχα πειραματικά σχολιάζοντας τις αποκλίσεις.

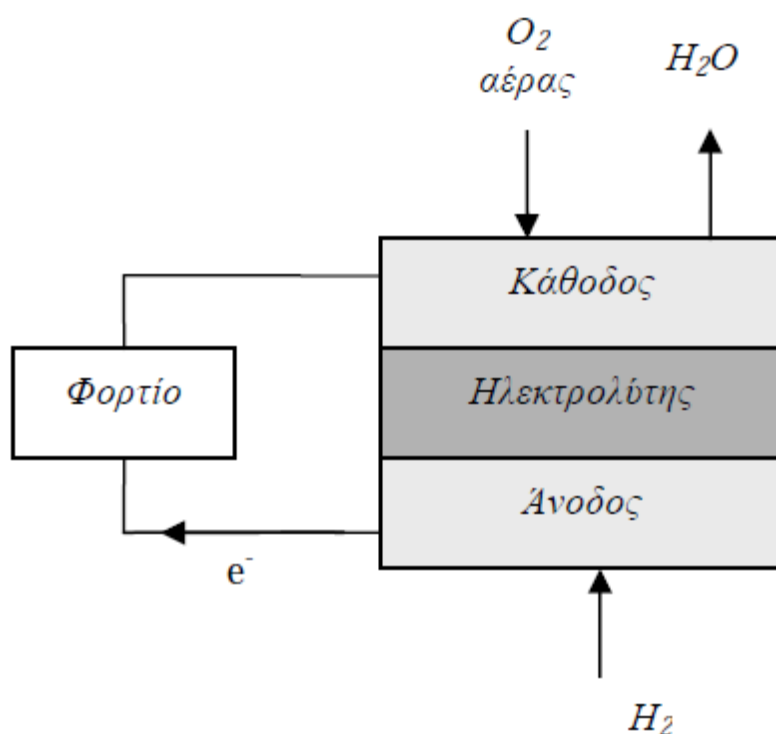
Το **κεφάλαιο 6** περιλαμβάνει τα κυριότερα συμπεράσματα της διπλωματικής εργασίας, επισημαίνει την επιστημονική συνεισφορά της και προτείνει τα θέματα που αναδεικνύονται για περαιτέρω διερεύνηση.

2. Κυριότεροι τύποι κυψελών καυσίμου

2.1 Αρχή λειτουργίας κυψέλης καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου είναι συσκευές ηλεκτροχημικής μετατροπής, Ενώνουν ηλεκτροχημικά ένα καύσιμο, που κατά κανόνα είναι υδρογόνο, με ένα οξειδωτικό χωρίς καύση. Η χημική αντίδραση που πραγματοποιείται μέσα στην κυψέλη οδηγεί στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας και νερού, καθώς προστίθενται το καύσιμο και το οξυγόνο. Η συνεχόμενη εισροή του καυσίμου είναι αναγκαία για τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου.

Ως προς τη δομή, η κυψέλη καυσίμου αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια – άνοδο και κάθοδο - τα οποία χωρίζονται από έναν ηλεκτρολύτη. Το στρώμα της ανόδου και της καθόδου αποτελείται από το στρώμα διάχυσης αερίων, που είναι υπεύθυνο για την ομοιόμορφη κατανομή των αερίων στην επιφάνεια του καταλύτη. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην κυψέλη συμβαίνουν στην επιφάνεια πριν τον ηλεκτρολύτη, η οποία είναι εμπλουτισμένη με έναν καταλύτη – συνήθως πλατίνα ή παλλάδιο.

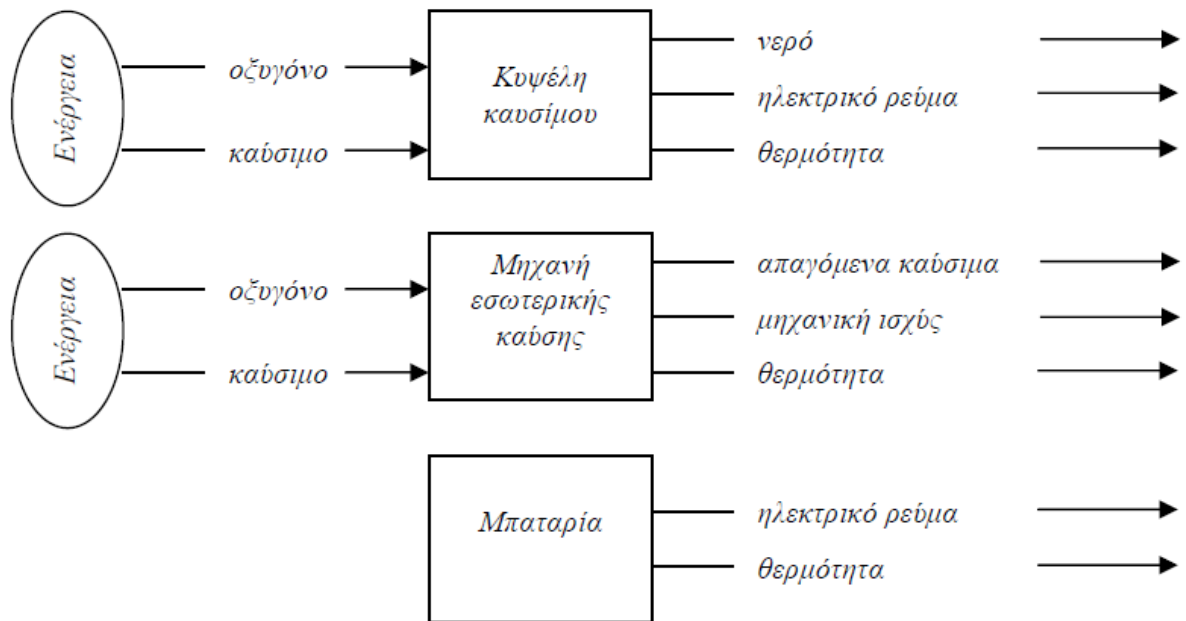


Σχήμα 2.1 Λειτουργία της κυψέλης.

Η ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την αντίδραση του οξυγόνου με το καύσιμο (υδρογόνο, μεθάνιο, μεθανόλη) μετατρέπεται σε ηλεκτρική. Για την

ακρίβεια η απόσπαση των ηλεκτρονίων από τα μόρια του καυσίμου οδηγούνται σε ένα εξωτερικό κύκλωμα, παράγοντας με αυτόν τον τρόπο ηλεκτρική ενέργεια. Η θεωρητική τιμή της τάσεως για κυψέλες καυσίμου υδρογόνου κυμαίνεται στα 1.23V για θερμοκρασία 25°C. Στην πράξη όμως το φάσμα των τιμών της τάσεως βρίσκεται περίπου στο 0.5-1V. Για την επίτευξη μεγαλύτερης τάσεως συνδέονται πολλές κυψέλες μαζί, δημιουργώντας μια συστοιχία κυψελών (stack) [1] [2].

Στο επόμενο σχήμα παρουσιάζεται η ενεργειακή μετατροπή της κυψέλης σε σύγκριση με τη μηχανή εσωτερικής καύσης και την μπαταρία.



Σχήμα 2.2 Αναπαράσταση Χημικών μετατροπών .

Οι κυψέλες καυσίμου πλεονεκτούν έναντι των μηχανών εσωτερικής καύσης και των μπαταριών σε πολλά σημεία. Η παραγωγή μηχανικής ενέργειας στις μηχανές εσωτερικής καύσης πραγματοποιείται με τη μετατροπή της χημικής ενέργειας του καυσίμου σε θερμική, συνδυάζοντας το καύσιμο και το οξυγόνο σε υψηλές θερμοκρασίες. Η παραγόμενη θερμική ενέργεια μετατρέπεται σε μηχανική με αρκετές όμως απώλειες λόγω του περιορισμού του κύκλου Carnot. Η απουσία του περιορισμού αυτού είναι και το μεγαλύτερο πλεονέκτημα των κυψελών καυσίμου λόγω της απευθείας μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική και επομένως του μεγαλύτερου βαθμού απόδοσης. Ένα άλλο πλεονέκτημα των κυψελών είναι και οι χαμηλές εκπομπές ρύπων, ειδικά στην περίπτωση των κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων όπου το προϊόν της χημικής αντίδρασης, όπως θα δούμε παρακάτω, είναι το νερό που συνοδεύεται από ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας. Οι μπαταρίες, από την άλλη, είναι και αυτές ηλεκτροχημικές συσκευές που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια άμεσα σε ηλεκτρική. Η κύρια διαφορά τους με τις κυψέλες εντοπίζεται στο γεγονός ότι η μπαταρία περιέχει τα αντιδρώντα στο εσωτερικό της και συνεπώς, όταν εκφορτίζεται, πρέπει να αντικατασταθεί ή να φορτιστεί εκ νέου. Σε αντιδιαστολή με την μπαταρία, τα αντιδρώντα στην κυψέλη είναι αποθηκευμένα εξωτερικά και πρέπει να υπάρχει συνεχόμενη τροφοδότησή τους για την εύρυθμη λειτουργία

της. Τα αντιδρώντα της κυψέλης που είναι συνήθως υδρογόνο και ατμοσφαιρικός αέρας είναι αποθηκευμένα σε δεξαμενές υψηλής πίεσης οι οποίες επιτρέπουν την εύκολη αντικατάστασή τους [2].

Πλεονεκτήματα έναντι των μηχανών εσωτερικής καύσης

- Αποτελούν πιο καθαρή πηγή ενέργειας. Οι κυψέλες καυσίμου παράγουν μόνο ηλεκτρική ενέργεια, θερμότητα και νερό. Το υδρογόνο όμως δεν απαντάται μόνο του στη φύση, οπότε πρέπει να παραχθεί. Η παραγωγή υδρογόνου γίνεται βασικά με τρεις τρόπους: με τη χρήση ορυκτών καυσίμων, με τη βοήθεια ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όπως η φωτοβολταϊκή, η αιολική, η υδραυλική, η γεωθερμική και η βιομάζα, και τέλος με ηλεκτρόλυση. Επικρατέστερη μέθοδος παραγωγής υδρογόνου αυτή τη στιγμή είναι η αναμόρφωση του φυσικού αερίου. Ακόμα πάντως και σε αυτή την περίπτωση, που το υδρογόνο παράγεται από ορυκτό καύσιμο, η ρύπανση που προκαλείται είναι αρκετά μικρότερη σε σύγκριση με τις μηχανές που λειτουργούν με ορυκτά καύσιμα.
- Έχουν μεγαλύτερη απόδοση. Οι κυψέλες καυσίμου δε λειτουργούν σε θερμοδυναμικό κύκλο, επομένως δεν έχουν το αντίστοιχο αυστηρό όριο για την απόδοση, αλλά ισχύει για αυτές το όριο απόδοσης της χημικής αντίδρασης, το οποίο όμως είναι υψηλότερο. Ακόμα, τα μηχανικά μέρη που χρειάζονται, για παράδειγμα οι αντλίες, έχουν πολύ λιγότερες απώλειες από τα κινούμενα μέρη μιας μηχανής. Με συμπαραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας, η απόδοση μπορεί να ξεπεράσει το 90%.
- Είναι πολύ πιο αθόρυβα, καθώς τα κινούμενα μηχανικά μέρη είναι ελάχιστα.
- Είναι πιο αξιόπιστα, για τον ίδιο λόγο.
- Η συντήρησή τους είναι ευκολότερη.
- Λειτουργούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.
- Ανταποκρίνονται πιο γρήγορα στις μεταβολές του φορτίου.
- Ευνοούν την κατανομημένη παραγωγή ενέργειας [5].

Πλεονεκτήματα έναντι των μπαταριών

- Οι κυψέλες καυσίμου παράγουν ενέργεια όσο τροφοδοτούνται με υδρογόνο και οξυγόνο. Αντίθετα οι μπαταρίες χρειάζονται φόρτιση.
- Τα συστήματα κυψελών υδρογόνου είναι ελαφρύτερα σε σχέση με τα αντίστοιχα συστήματα με μπαταρίες.

- Οι κυψέλες υδρογόνου είναι πιο αξιόπιστες, χρειάζονται λιγότερο τακτικά συντήρηση και έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής [5].

Μειονεκτήματα των κυψελών καυσίμου

- Το κόστος των κυψελών καυσίμου είναι ακόμα πολύ μεγάλο.
- Η παραγωγή, η μεταφορά, η διανομή και η αποθήκευση του υδρογόνου παρουσιάζουν πολλές δυσκολίες. Ακόμα, η δημιουργία των κατάλληλων υποδομών για το δίκτυο μεταφοράς και διανομής του υδρογόνου απαιτεί τεράστια κεφάλαια.
- Το αέριο υδρογόνο έχει πολύ μεγάλο όγκο και αποθηκεύεται δύσκολα. Ακόμα και το υγρό υδρογόνο έχει πολύ μεγαλύτερο όγκο από ποσότητα πετρελαίου που αποδίδει την ίδια ποσότητα ενέργειας.
- Συνυπολογίζοντας όλο τον εξοπλισμό που χρειάζονται για τη λειτουργία τους, τα συστήματα κυψελών καυσίμου είναι βαρύτερα και πιο ογκώδη από μηχανές εσωτερικής καύσης, που είναι ικανές να παράγουν αντίστοιχη ποσότητα ενέργειας. [5]

2.2 Ιστορική αναδρομή.

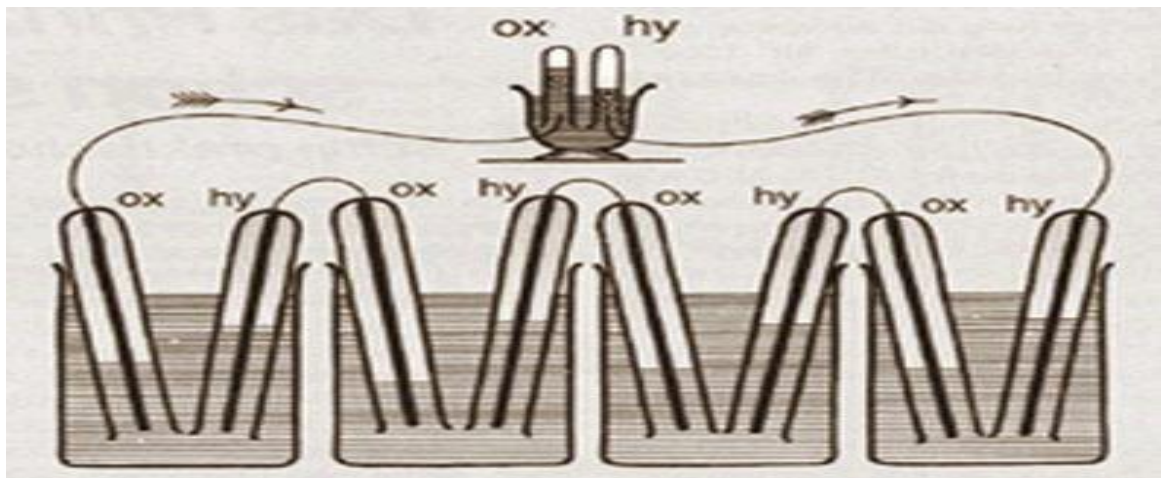
Η βασική αρχή της τεχνολογίας Κυψελών Καυσίμου επινοήθηκε το 1839. Ο Γερμανοελβετός Christian Friedrich Schonbein δημοσίευσε το άρθρο του για τις κυψέλες καυσίμου υδρογόνου-οξυγόνου στο "Philosophical Magazine" τον Ιανουάριο του 1839. Την ίδια περίπου εποχή, ο Άγγλος sir William Grove εργαζόταν πάνω σε μια μέθοδο συνδεσμολογίας του ισχυρού συσσωρευτή πλατίνας-ψευδαργύρου, παράλληλα και σε σειρά.



Στο υστερόγραφο του άρθρου του, ο William Grove, είχε υποδείξει την πιθανότητα, η αντίδραση υδρογόνου-οξυγόνου να παράγει ηλεκτρισμό. Πραγματοποίησε την περιγραφή ενός «ηλεκτρολυτικού συσσωρευτή αερίων», ο οποίος με «ψυχρή καύση» του υδρογόνου και του οξυγόνου παρήγαγε ηλεκτρικό ρεύμα με θεωρητική απόδοση σχεδόν 100%. Το 1842 ο sir William Grove παρουσίασε την μέθοδο Κυψελών Καυσίμου λεπτομερώς. Ένας από τους πρώτους που αναγνώρισε την σημασία των κυψελών καυσίμου υδρογόνου – οξυγόνου ήταν ο Westphal το 1880 [1],[8].

Σχήμα 2.3 William Grove.

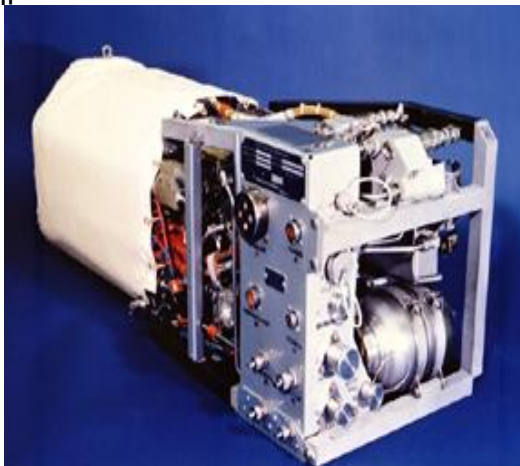
Το 1894, ο Ostwald πρότεινε μια διαδικασία συνδυασμού άνθρακα (C) και οξυγόνου (O₂). Η πραγματοποίηση αυτής της ιδέας απέτυχε, εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας (της τάξης των 1000 οC) και των προβλημάτων που δημιουργήθηκαν, όσον αφορά την αντοχή και την ομαλή συμπεριφορά των υλικών σε αυτές τις θερμοκρασίες. Από τότε και μετά, οι ερευνητικές προσπάθειες εστιάστηκαν στην αντίδραση H₂ / O₂, η οποία μπορούσε να ελεγχθεί ευκολότερα.



Σχήμα 2.4 Η Ιστορική πρώτη δοκιμή, τεσσάρων κυψελών καυσίμου [4].

Η τεχνική εξέλιξη των κυψελών καυσίμου ξεκίνησε λίγο μετά τον Β' Παγκόσμιο πόλεμο όταν ο Francis T. Bacon από το Cambridge στην Αγγλία,

κατασκεύασε επιτυχώς μια κυψέλη υψηλής πίεσης. Η πρώτη λειτουργική συσκευή παρουσιάστηκε το 1954. Στη συνέχεια, αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC) και κυψέλες καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) αναπτύχθηκαν για τα διαστημικά προγράμματα (Gemini, Apollo, Spacelab). Εκείνη την περίοδο, η NASA χρησιμοποιούσε τις κυψέλες καυσίμου, οι οποίες ήταν κατασκευασμένες από την Pratt & Whitney (USA), για να παρέχουν ηλεκτρικό ρεύμα κατά τη διάρκεια των αποστολών του διαστημόπλοιου Gemini.



Σχήμα 2.5 Αλκαλική κυψέλη καυσίμου που χρησιμοποιήθηκε στα διαστημικά προγράμματα της NASA [10].

Το γεγονός αυτό, ενθάρρυνε τους επιστήμονες, με αποτέλεσμα, πλήθος χωρών να ξεκινήσει μία αυξανόμενη δραστηριότητα γύρω από τις κυψέλες καυσίμου, τόσο σε πανεπιστήμια και σε εργαστήρια, όσο και στη βιομηχανία. Αλλά ο αρχικός ενθουσιασμός εξασθένησε σύντομα στην αρχή της δεκαετίας του '70, εξ' αιτίας του υψηλού κόστους. Έτσι οι κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιήθηκαν αποκλειστικά και μόνο σε διαστημικές και στρατιωτικές εφαρμογές. Στην συνέχεια το ενδιαφέρον των αμερικάνικων βιομηχανιών αναπτερώθηκε και πάλι με τις χρηματοδοτήσεις για έρευνα από το Τμήμα Ενέργειας (DOE), το Ινστιτούτο Έρευνας Ηλεκτρικής Ενέργειας (EPRI) και το Ινστιτούτο Έρευνας Αερίων (GRI) στην δεκαετία του '70. Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον εκδηλώθηκε για τις κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC), τις κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC) και τις κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC), δηλαδή για τις κυψέλες καυσίμου μέσης και υψηλής θερμοκρασίας. Η εξέλιξη όλων αυτών των τεχνολογιών στόχευε αρχικά στην εφαρμογή σε μονάδες ισχύος, μερικών εκατοντάδων MW.

Την ίδια περίοδο η Ιαπωνία ξεκίνησε ένα νέο ερευνητικό πρόγραμμα, το Moonlight Programme, το οποίο υποστηρίζονταν αφειδώς από την κυβέρνηση. Αντίθετα, το Ευρωπαϊκό πρόγραμμα για την έρευνα των κυψελών καυσίμου είχε περικοπεί στο ελάχιστο.

Όταν η Ευρωπαϊκή ερευνητική δραστηριότητα ξεκίνησε πάλι στα μέσα της δεκαετίας του '80, η Αμερικανική και η Ιαπωνική βιομηχανία είχαν ήδη αναπτύξει τις κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC) για μη κινητές εγκαταστάσεις. Έτσι, οι έρευνες εστιάστηκαν στις κυψέλες καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών, για να ανταγωνιστούν τις νέες τεχνικές και ιδέες των Η.Π.Α. και της Ιαπωνίας. Το

ενδιαφέρον για κινητές μονάδες ενεργοποιείται και πάλι σήμερα αφού η περιβαλλοντική ευαισθησία προωθεί την εισαγωγή στην αγορά αυτοκινούμενων οχημάτων με μηδενικές ή έστω πολύ χαμηλές εκπομπές ρύπων.

Η χρήση στη βιομηχανία οχημάτων, της τεχνολογίας κυψελών καυσίμου με την εγγενή υψηλή απόδοση, την υψηλή παραγωγή πυκνότητας ρεύματος και τη μηδενική εκπομπή ρύπων, έχει εξελιχθεί σημαντικά την τελευταία δεκαετία και σήμερα αποτελεί ένα σοβαρό ανταγωνιστή στην αγορά οχημάτων μηδενικών εκπομπών ρύπων. Το πρώτο λεωφορείο που χρησιμοποίησε την τεχνολογία κυψελών καυσίμου, ολοκληρώθηκε το 1993 και αρκετά μικρότερα οχήματα κατασκευάζονται στην Ευρώπη και τις Ενωμένες Πολιτείες.

Η ONSI στις Ηνωμένες Πολιτείες έχει ήδη προμηθεύσει σχεδόν 100 μονάδες συμπαραγωγής φωσφορικού οξέος (PAFC) kW, σε πελάτες της στις Ηνωμένες Πολιτείες και σε όλο τον κόσμο για δοκιμαστικές εφαρμογές. Η διάθεση τους στην αγορά το 1998 ήταν 1.500 \$/kW. Οι κυψέλες MCFC (ERC/MTU, Ansaldo, ECN, MC Power, IHI, Hitachi, MELCOM Tonen, κτλ.) και SOFC (Westinghouse, Siemens, Daimler-Benz, Sulzerm, Ceramatec, Statoil, κτλ.) μετεπήδησαν από τα εργαστήρια, στις εμπορικές εφαρμογές μετά το 2000.

Οι κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) δεν ερευνηθήκαν σοβαρά πριν το τέλος της δεκαετίας του 70 αρχές '80. Οι έντονες δραστηριότητες, κυρίως από τις εταιρείες Ballard, Siemens, H-power και διάφορων Αμερικάνικων πανεπιστημίων και ερευνητικών κέντρων, είχαν ως αποτέλεσμα την κατασκευή βελτιωμένων συσκευών MEA (Membrane-Electrode-Assemblies). Έτσι το βάρος και το κόστος των κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) μειώθηκε δραστικά και η εφαρμογή τους αυξήθηκε θεαματικά. Αυτό με τη σειρά του, έδωσε κίνητρα σε πολλές κατασκευάστριες εταιρείες αυτοκινήτων και λεωφορείων (Ballard/ New Flyer, Chrysler, Daimler-Benz, Ford, GM, Honda, Man, Neoplan, PSA, Renault, Toyota, Volvo) να θεωρήσουν τις κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) ως ένα εναλλακτικό σύστημα κίνησης των οχημάτων, έναντι των υπάρχοντων μηχανών εσωτερικής καύσης.

Παγκοσμίως, τουλάχιστον 600 εκατομμύρια ευρώ το χρόνο επενδύονται στην τεχνολογία των κυψελών καυσίμου μόνο και μόνο για την επίτευξη ενός «καθαρότερου» μέλλοντος. Μέχρι το 1999, σε παγκόσμια κλίμακα, είχαν εγκατασταθεί μονάδες συνολικής ισχύος 40.000 kW περίπου, κυρίως ως γεννήτριες ισχύος και θερμότητας, από τις οποίες περίπου το 90% είναι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC) [7] [8].

Σήμερα, υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον για την τεχνολογία κυψελών καυσίμου. Το 2008 η Honda κυκλοφόρησε ένα όχημα με κυψέλη καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) το FCX Clarity, ενώ το 2009 η Daimler AG, έδωσε στην κυκλοφορία 36 λεωφορεία που αντλούν ηλεκτρική ισχύ από PEMFC της εταιρίας Ballard Power Systems [10].



Σχήμα 2.6 Το υδρογονοκίνητο λεωφορείο FCHV της TOYOTA.[10]

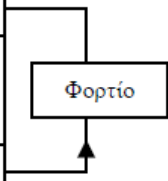
2.3 Τύποι κυψελών καυσίμου

Ανάλογα με την περιοχή χρησιμοποίησης, οι κυψέλες καυσίμου διακρίνονται σε πέντε κύριους τύπους. Τα ονόματα των κυψελών προσδιορίζουν το είδος του μεταφερόμενου ιόντος που διέρχεται από τον ηλεκτρολύτη. Η βασική δομή των κυψελών αυτών είναι όμοια, διαφοροποιούνται όμως ως προς το είδος του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν, τη θερμοκρασία λειτουργίας, τους καταλύτες, την καθαρότητα των αντιδρώντων και τις επιμέρους χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται. Οι κύριοι τύποι κυψελών καυσίμου είναι:

- Αλκαλική κυψέλη καυσίμου (Alkaline Fuel Cell-AFC)
- Κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane-PEMFC)
- Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cell-PAFC)
- Κυψέλη καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cell-MCFC)
- Κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων (Solid Oxide Fuel Cell-SOFC)

Για την εμπορική χρήση σε επίπεδο χαμηλής θερμοκρασιακής λειτουργίας έχει προταθεί η κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC), ενώ σε υψηλή θερμοκρασιακή λειτουργία η κυψέλη καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC) και η στερεών οξειδίων (SOFC) [2],[6].

| | AFC 80°C | PEM 80°C | PAFC 200°C | MCFC 650°C | SOFC 1000°C |
|-----------------|---------------------------------|--|--|---|---|
| Αέριο Οξείδωσης | O ₂ | Αέρας O ₂ H ₂ O | Αέρας O ₂ H ₂ O | Αέρας CO ₂ O ₂ | Αέρας O ₂ |
| Κάθοδος | ↓ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ | ↓ |
| Ηλεκτρολύτης | OH ⁻ ↓ | ↑ H ⁺ | ↑ H ⁺ | CO ₃ ⁻ ↓ | O ⁻ ↓ |
| Ανοδος | ↑ ↓ | ↑ | ↑ | ↑ ↓ | ↑ ↓ |
| Καύσιμο | H ₂ H ₂ O | H ₂ | H ₂ | H ₂ CO H ₂ O CO ₂ | H ₂ CO H ₂ O CO ₂ |



Σχήμα 2.7 Η δομή των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου[2].

| Κυψέλη καυσίμου | Αντίδραση ανόδου | Μεταφερόμενο ιόν | Αντίδραση καθόδου |
|-----------------|--|-------------------------------|--|
| PEMFC | $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ | H ⁺ | $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ |
| AFC | $H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ | OH ⁻ | $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$ |
| PAFC | $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ | H ⁺ | $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ |
| MCFC | $H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ | CO ₃ ²⁻ | $\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$ |
| SOFC | $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ | O ²⁻ | $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ |

Σχήμα 2.8 Αντιδράσεις ανόδου και καθόδου στους διάφορους τύπου κυψελών καυσίμου [2].

2.3.1 Κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC)

Η περιγραφή αυτού του είδους της κυψέλης θα αναπτυχθεί ενδελεχώς στο επόμενο κεφάλαιο. Παρ' όλα αυτά είναι αξιοσημείωτη η μαζική επιστημονική δραστηριότητα πάνω στο είδος αυτό. Ιδιαίτερα από τις αρχές της δεκαετίας του

1990, αυτό το είδος κυψέλης έγινε το αντικείμενο έρευνας πολλών επιστημονικών κέντρων.

Η βασική δομή της κυψέλης παρουσιάζεται στο σχήμα 2.4. Χρησιμοποιείται κυρίως σε επιβατικά οχήματα, όπως στα αυτοκίνητα και στα λεωφορεία σε μικρά αυτόνομα συστήματα, σαν εφεδρική τροφοδοσία UPS λόγω του χαμηλού χρόνου εκκίνησης (startup time) , καθώς και λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας τους [2] [6].

2.3.2 Αλκαλική κυψέλη καυσίμου (AFC)

Η αλκαλική κυψέλη καυσίμου αποτελεί μία από τις πιο ανεπτυγμένες τεχνολογίες κυψελών καυσίμου. Αναπτύχθηκε τη δεκαετία του 1960 και χρησιμοποιήθηκε στη διαστημική τεχνολογία (NASA). Χρησιμοποιεί ως ηλεκτρολύτη διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (KOH) και ως καταλύτης στην άνοδο και κάθοδο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα ευρύ φάσμα μετάλλων. Η αποδοτικότητα της κυψέλης εξαρτάται από το ρυθμό με τον οποίο πραγματοποιούνται οι χημικές αντιδράσεις. Σε καλά σχεδιασμένες κυψέλες ο βαθμός απόδοσης προσεγγίζει το 60%. Παρ' όλα ταύτα παρουσιάζει ένα σοβαρό μειονέκτημα. Η αλκαλική κυψέλη καυσίμου είναι πολύ ευαίσθητη σε CO₂ . Προσμίξεις CO₂ στα αέρια δημιουργούν επιπλοκές, με άμεση συνέπεια τη δημιουργία ανθρακικού καλίου, το οποίο διασπάται δύσκολα στο νερό και απενεργοποιεί το πορώδες ηλεκτρόδιο της κυψέλης [. Η εμπορευματοποίησή της δεν επιταχύνθηκε λόγω της ανάγκης χρησιμοποίησης αερίων (H₂,O₂) υψηλής καθαρότητας. Στο σχήμα 2.7 παρουσιάζεται η βασική δομή της. [2] [6]

2.3.3 Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC)

Η κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος λειτουργεί σε θερμοκρασία περίπου 200°C και ανήκει στην κατηγορία μέσης θερμοκρασιακής λειτουργίας. Χρησιμοποιεί ως ηλεκτρολύτη υγρό φωσφορικό οξύ, ενώ τα ηλεκτρόδια του είναι εμπλουτισμένα με λευκόχρυσο. Η κυψέλη αυτή είναι πιο ανεκτική σε ακαθαρσίες των αερίων αντιδρώντων, σε αντίθεση με τις πιο πάνω. Συνήθως χρησιμοποιούνται στην παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος και στη συμπαραγωγή θερμότητας. Σε αυτές τις περιπτώσεις παρουσιάζουν υψηλό βαθμό απόδοσης (85%). Στην περίπτωση της αποκλειστικής παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος ο βαθμός απόδοσης κυμαίνεται μεταξύ 40-45%. Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης την καθιστά αργή στην εκκίνηση της. Επίσης η πυκνότητα ισχύος που παρουσιάζει είναι μικρή και η όλη συσκευή είναι ογκώδης, γεγονός που την κάνει δύσχρηστη σε οχήματα και σε κινητές εφαρμογές . Στο σχήμα 2.7 παρουσιάζεται η δομή της [2] [6].

2.3.4 Κυψέλη καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC)

Η κυψέλη καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων έχει ως ηλεκτρολύτη τήγμα αλκαλικού μετάλλου ανθρακικού άλατος, το οποίο συγκρατείται σε κεραμική μήτρα. Η θερμοκρασία λειτουργίας της είναι περίπου 650°C. Στην άνοδο

χρησιμοποιείται κράμα νικελίου-χρωμίου και στην κάθοδο οξείδιο του νικελίου. Ο βαθμός απόδοσης προσεγγίζει το 60% και σε περίπτωση που χρησιμοποιηθεί και η θερμότητα που εκλύεται (συμπαραγωγή θερμότητας) ο βαθμός απόδοσης μπορεί να φτάσει το 85%. Το νερό, που σχηματίζεται από τη χημική αντίδραση, παράγεται στην άνοδο. Τα ανιόντα CO_3 μεταφέρονται από την κάθοδο στην άνοδο διαπερνώντας τον ηλεκτρολύτη (βλ. σχήμα 2.7) [2] [6].

2.3.5 Κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC)

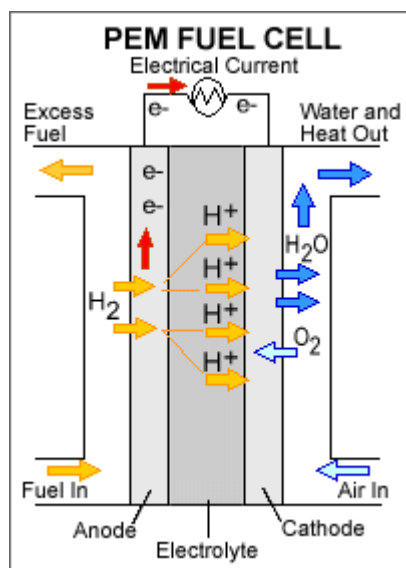
Η κυψέλη αυτή χρησιμοποιεί ως ηλεκτρολύτη ένα μη πορώδες κεραμικό υλικό. Η θερμοκρασία λειτουργίας της είναι περίπου 1000°C , το οποίο επιτρέπει τη χρησιμοποίηση επιμέρους καταλυτών, πέραν του πολύτιμου λευκόχρυσου. Μπορεί να χρησιμοποιήσει ως καύσιμο υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογονάνθρακες και σαν οξειδωτικό μέσο αέρα ή οξυγόνο (βλ. σχήμα 2.7). Ο βαθμός απόδοσης της κυμαίνεται μεταξύ 50-60%. Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας, όμως, επιφέρει και δυσάρεστες συνέπειες όπως είναι ο αργός χρόνος εκκίνησης [2] [6].

3. Ανάλυση Κυψέλης Καυσίμου Ανταλλαγής Πρωτονίων (PEMFC)

Στο παρόν κεφάλαιο θα αναλυθεί η κυψέλη καυσίμου τύπου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων. Η χρήση αυτών των κυψελών σε εφαρμογές ηλεκτροκίνησης και σε μικρά αυτόνομα συστήματα έχει μελετηθεί ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια διότι παρουσιάζουν μεγάλο βαθμό απόδοσης σε σύγκριση με τις μηχανές εσωτερικής καύσης και δεν αποτελούν πηγή μόλυνσης. Το προϊόν της χημικής αντίδρασης είναι νερό σε αντίθεση με το διοξείδιο του άνθρακα των μηχανών εσωτερικής καύσης. Χαρακτηριστικό των κυψελών καυσίμου PEM είναι η υψηλή πυκνότητα ισχύος, οι σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, ο στερεός ηλεκτρολύτης, η μεγάλη διάρκεια ζωής και η ανθεκτικότητά τους.

3.1 Αρχή λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου

Η κυψέλη καυσίμου αποτελείται από τη διπολική πλάκα στην άνοδο, το στρώμα διάχυσης αερίων, το ηλεκτρόδιο της ανόδου, τη μεμβράνη, το ηλεκτρόδιο της καθόδου, το στρώμα διάχυσης αερίων και την διπολική πλάκα στην κάθοδο.



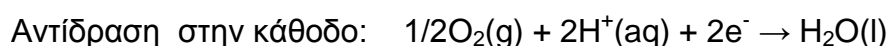
Σχήμα 3.1: Χημικές αντιδράσεις μέσα στην κυψέλη PEM.

Το υδρογόνο (H₂) ρέει μέσα από το κανάλι της διπολικής πλάκας, στην άνοδο και εισέρχεται στο στρώμα διάχυσης αερίων. Το στρώμα διάχυσης αερίων είναι υπεύθυνο για την ομοιόμορφη διασπορά του υδρογόνου στην επιφάνεια του καταλύτη. Εκεί διασπάται και γίνεται μονατομικό (H-H). Ο καταλύτης όμως απελευθερώνει και το ηλεκτρόνιο από το άτομο του υδρογόνου, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται πρωτόνια υδρογόνου και ελεύθερα ηλεκτρόνια. Η μεμβράνη επιτρέπει τη διέλευση μόνο των πρωτονίων υδρογόνου και όχι των ηλεκτρονίων.

Τα ηλεκτρόνια έτσι «εγκλωβίζονται» και αναγκάζονται να περάσουν από το εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα.

Το οξυγόνο που ρέει από τα κανάλια της διπολικής πλάκας στην κάθοδο, περνάει μέσα από το στρώμα διάχυσης αερίων που υπάρχει και στην κάθοδο και κινείται προς την μεμβράνη. Τα ηλεκτρόνια επιστρέφουν από την άνοδο στην κάθοδο και ενώνονται με τα ιόντα του υδρογόνου, που πέρασαν διαμέσου της μεμβράνης στην κάθοδο, σχηματίζοντας άτομα υδρογόνου. Το μόριο του οξυγόνου (O₂) διασπάται στον καταλύτη της καθόδου σε άτομα του οξυγόνου. Η ένωση δύο ατόμων υδρογόνου με ένα άτομο οξυγόνου σχηματίζει νερό (H₂O) το οποίο στη συνέχεια εξάγεται από την κυψέλη ή επαναχρησιμοποιείται στην ενυδάτωση των αερίων αντιδρώντων.

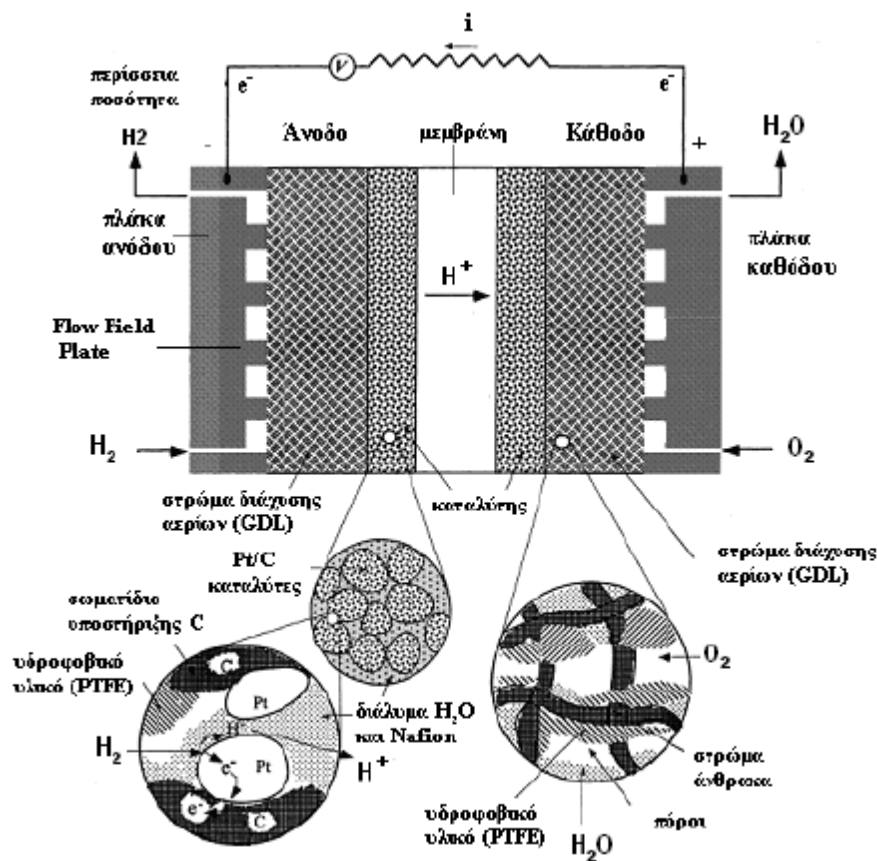
Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε μία κυψέλη ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) είναι οι παρακάτω:



3.2 Δομή της κυψέλης καυσίμου

Στο σχήμα 3.2 παρουσιάζεται η εσωτερική δομή της κυψέλης. Τα κύρια δομικά στοιχεία της είναι:

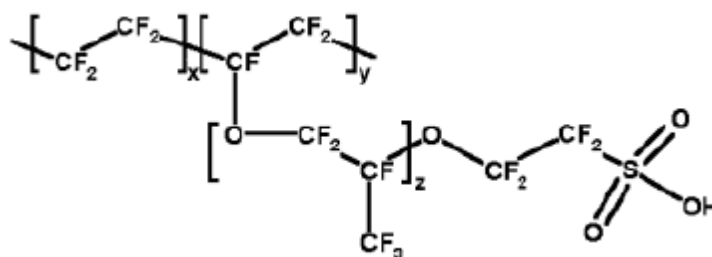
- η μεμβράνη πρωτονίων (Proton Exchange Membrane-PEM)
- τα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου
- το στρώμα διάχυσης αερίων (Gas Diffusion Layer-GDL)
- η πλάκα ροής αερίων (Flow Field Plate) και η διπολική πλάκα
- η συστοιχία κυψελών καυσίμου (stack)



Σχήμα 3.2 Εσωτερική δομή κυψέλης PEM.

3.2.1 Η μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane-PEM)

Η μεμβράνη της κυψέλης αποτελείται συνήθως από έναν 25-200μm λεπτό ηλεκτρολύτη που είναι αγωγίμος για τα πρωτόνια. Η μεμβράνη αυτή πρέπει να είναι επίσης αεροστεγής, να είναι μονωτής για τα ηλεκτρόνια και να έχει μεγάλη μηχανική και θερμική αντοχή σε περίπτωση μεταβολής της πίεσης. Οι ηλεκτρολύτες των κυψελών καυσίμου PEMFC αποτελούνται από μία πολυμερή μεμβράνη σε στερεά μορφή. Το πιο συνηθισμένο πολυμερές που χρησιμοποιείται σήμερα είναι το Nafion που κατασκευάζεται από την εταιρεία DuPont (σχήμα 3.3) και έχει δομικές ομοιότητες με το Teflon.



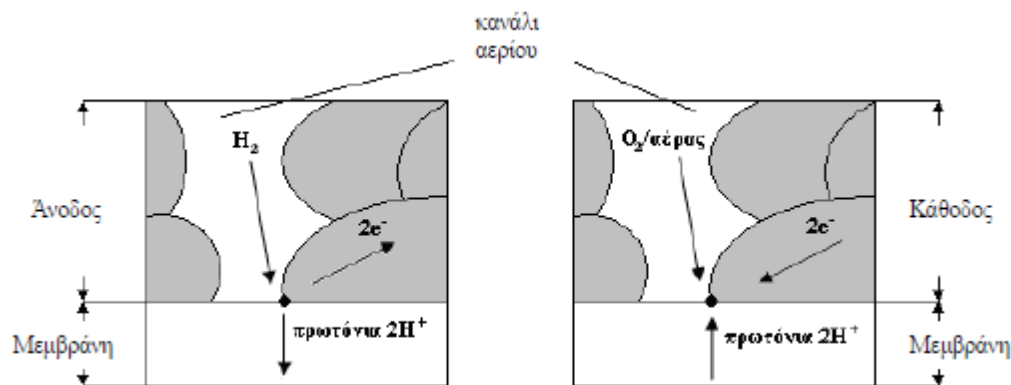
Σχήμα 3.3 Δομή του πολυμερές Nafion ($C_7HF_{13}O_5S C_2F_4$)[1]

Από το σχήμα 3.3 μπορούμε να διακρίνουμε τρεις περιοχές. Η πρώτη περιοχή είναι ο κορμός των φθοροανθράκων ($-CF_2-CF-CF_2-$), η οποία επαναλαμβάνεται εκατοντάδες φορές μέσα στη μεμβράνη. Η δεύτερη περιοχή αποτελείται από την πλευρική αλυσίδα $(O-CF_2-CF-CF_3)-O-CF_2-CF_2-$ και συνδέει τον κορμό με την τρίτη περιοχή που αποτελείται από ιόντα θειικού οξέος SO_3^- . Συνεπώς, καθώς διασπάται το μόριο του υδρογόνου στην άνοδο, τα μονατομικά κατιόντα υδρογόνου H^+ εισέρχονται στη μεμβράνη και μεταπηδούν από ένα μόριο SO_3 στο επόμενο. Για να επιτευχθεί αυτό, η μεμβράνη πρέπει να είναι ενυδατωμένη για να είναι αγωγίμη για τα H^+ . Για το λόγο αυτό η θερμοκρασία λειτουργίας πρέπει να διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα.

Όλη αυτή η λειτουργία επιδεικνύει πόσο απαραίτητη και σημαντική είναι η διαχείριση του νερού μέσα στην κυψέλη καυσίμου. Στην πράξη η κυψέλη καυσίμου λειτουργεί κάτω από τους $100^\circ C$, ενώ σε περιπτώσεις που λειτουργούν κυψέλες καυσίμου πάνω από τους $100^\circ C$, πρέπει να επικρατούν συνθήκες υψηλής πίεσης ώστε το νερό να διατηρείται σε υγρή μορφή. Το κόστος μεμβρανών σήμερα κυμαίνεται σήμερα περίπου στα $1075 \$/m^2$ αλλά αναμένεται να μειωθεί.

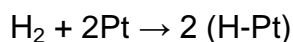
3.2.2 Τα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου

Τα ηλεκτρόδια μαζί με τη μεμβράνη αποτελούν την MEA (Membran Electrode Assembly). Περιέχουν σωματίδια λευκόχρυσου (Pt) ως καταλύτη και παρουσιάζουν καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, μεγάλη επιφάνεια σύνδεσης με τον ηλεκτρολύτη και καλές ιδιότητες μεταφοράς αερίων και ιόντων. Η πορώδης μορφή των ηλεκτροδίων επιτρέπει την εύκολη πρόσβαση των αερίων αντιδρώντων στην επιφάνεια αντίδρασης, όπου πραγματοποιείται η οξειδωση και η αναγωγή (σχήμα 3.4).



Σχήμα 3.4 Σημεία χημικών αντιδράσεων.

Ο καταλύτης, ο λευκόχρυσος, προσφέρει υψηλούς ρυθμούς αναγωγής του οξυγόνου, το οποίο είναι απαραίτητο, διότι η αντίδραση της καθόδου είναι περίπου εκατό φορές αργότερη από την αντίδραση της οξειδωσης του υδρογόνου. Στην πραγματικότητα η αντίδραση που πραγματοποιείται στην κυψέλη καυσίμου είναι πιο πολύπλοκη. Στην άνοδο, το υδρογόνο αντιδρά με το λευκόχρυσο και στη συνέχεια διασπάται σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια σύμφωνα με την αντίδραση:



Πρέπει να σημειωθεί το γεγονός ότι λόγω του υψηλού κόστους του λευκόχρυσου, τα ηλεκτρόδια κατασκευάζονται από πορώδη άνθρακα (σχήμα 3.2), στον οποίο γίνεται ομοιόμορφη διασπορά μορίων λευκόχρυσου, τα οποία προσκολλώνται στα άτομα του άνθρακα. Με αυτόν τον τρόπο ελαχιστοποιείται το κόστος παραγωγής των ηλεκτροδίων αλλά αυξάνει και δραματικά την συνολική επιφάνεια του, ακόμα και όταν η ποσότητα του λευκόχρυσου είναι μικρή. Το αποτέλεσμα είναι να αυξάνεται σημαντικά και η ταχύτητα της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα στο ηλεκτρόδιο.

3.2.3 Στρώμα διάχυσης αερίων

Η κύρια λειτουργία αυτού του στρώματος είναι να διαχέει ομοιόμορφα τα αέρια αντιδρώντα στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Το στρώμα διάχυσης αερίων (Gas Diffusion Layer) αποτελείται από υδροφοβικό χαρτί γραφίτη που επιτρέπει την εύκολη μεταφορά των αερίων καθώς και την ηλεκτρική αγωγιμότητα των ηλεκτρονίων. Το νερό (προϊόν της αντίδρασης) που συγκεντρώνεται στο στρώμα διάχυσης πρέπει να εξάγεται για να μην οδηγήσει την κυψέλη σε πλημμύρισμα,

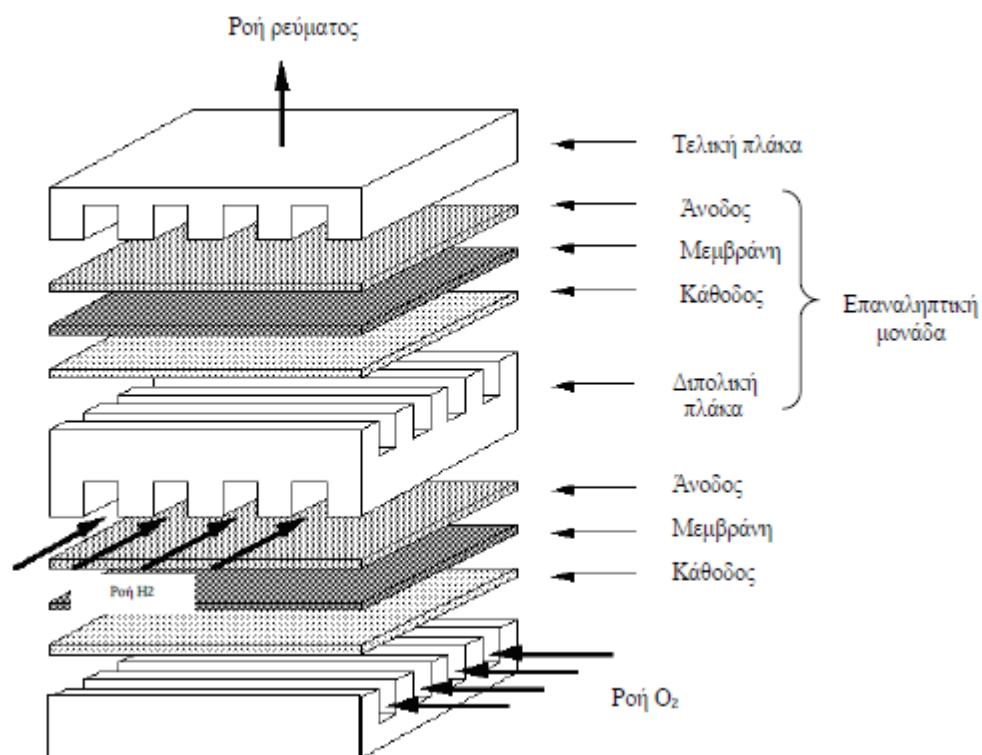
όμως παράλληλα πρέπει να αφήνεται μια ισορροπημένη ποσότητα νερού να διαπερνάται ώστε να καταφθάνει στα ηλεκτρόδια και στη μεμβράνη.

3.2.4 Πλάκα ροής των αερίων και διπολική πλάκα

Η πλάκα ροής των αερίων (flow field plate) χαράσσεται πάνω στην τελική πλάκα (από γραφίτη) της ανόδου και της καθόδου (βλ. σχήμα 3.2) σε περίπτωση που πρόκειται για μία μόνο κυψέλη. Επειδή όμως η τάση που εμφανίζει μία συγκεκριμένη κυψέλη καυσίμου είναι μικρή, ενώνονται σε σειρά πολλές κυψέλες, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο τη λειτουργική τάση. Επομένως είναι αναγκαίο να υπάρχουν πλάκες που να έχουν και από τις δύο πλευρές τους χαραγμένα κανάλια (εξ' ου και το όνομα διπολική πλάκα) ώστε να υπάρχει πιο ομοιόμορφη κατανομή των αερίων στο στρώμα διάχυσης. Τα κανάλια αυτά μπορούν να έχουν, ανάλογα με την κατασκευή, διαφορετική διάρθρωση (σχήμα 3.5, στην πλειοψηφία επικρατούν ελικοειδή και παράλληλα κανάλια). Στο σχήμα 3.6 παρουσιάζεται η δομή μίας συστοιχίας κυψελών καυσίμου.



Σχήμα 3.5 Κανάλια για την ροή του αέρα- νερού σε μία πλάκα γραφίτη.

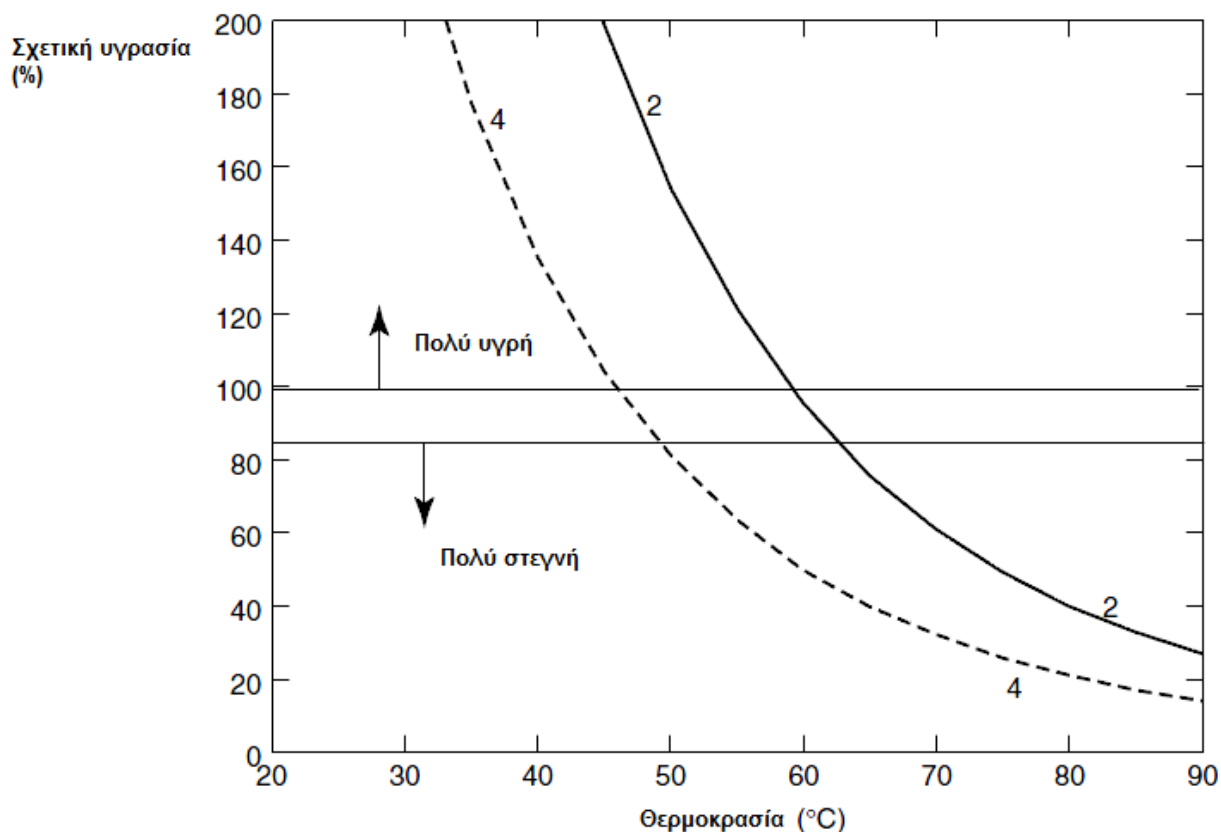


Σχήμα 3.6 Συστοιχία κυψελών καυσίμου.

3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την λειτουργία της κυψέλης καυσίμου

3.3.1 Υγρασία

Η διαχείριση του παραγόμενου νερού είναι ζωτικής σημασίας για την αποδοτική λειτουργία της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων. Παρόλο που το νερό είναι προϊόν των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στην κυψέλη καυσίμου και μεταφέρεται έξω από αυτή κατά τη διάρκεια λειτουργίας της, πρέπει τόσο το υδρογόνο όσο και ο αέρας που εισάγονται να υγροποιούνται. Η υγρασία των αερίων θα πρέπει να ελέγχεται προσεκτικά. Ακόμα και η ύπαρξη ελάχιστου νερού, μειώνει την αγωγιμότητα της μεμβράνης στα ιόντα υδρογόνου και προκαλεί τη μείωση του ρεύματος της κυψέλης

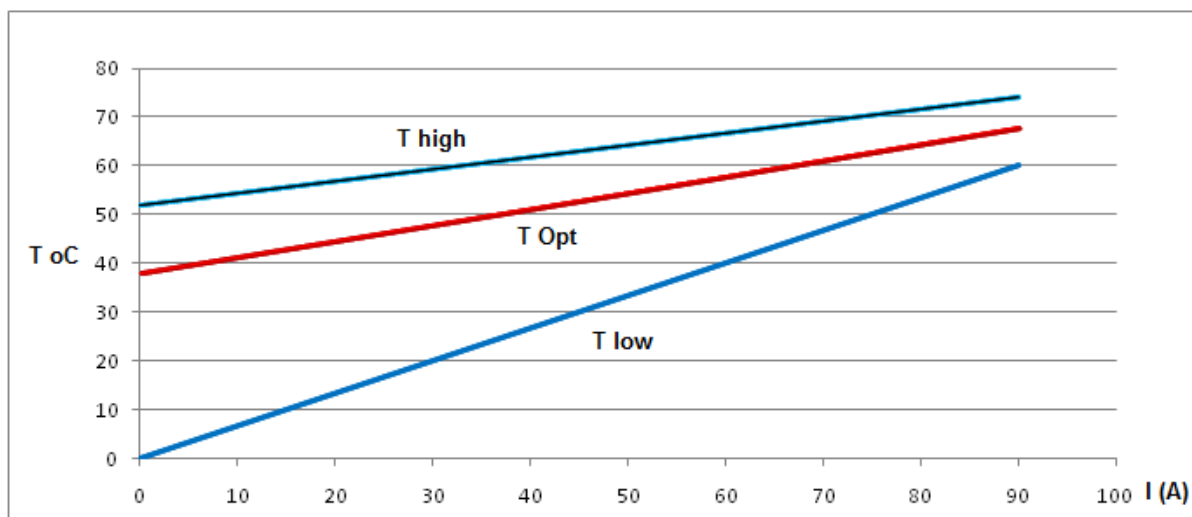


Διάγραμμα 3.1 Σχετική υγρασία των αντιδρώντων σε διάφορες θερμοκρασίες λειτουργίας.

3.3.2 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία λειτουργίας πρέπει να κυμαίνεται σε κάποια πλαίσια. Αν η θερμοκρασία της κυψέλης καυσίμου μειωθεί πολύ, τότε μειώνεται η απόδοση της κυψέλης. Αν αντίθετα η θερμοκρασία ξεπεράσει το ανώτατο όριο λειτουργίας της κυψέλης, τότε θα αφυδατωθεί η μεμβράνη, λόγω της εξάτμισης του νερού, οπότε η κυψέλη θα καταστραφεί.

Συνεπώς υπάρχει μία βέλτιστη θερμοκρασία λειτουργίας που εξαρτάται από το ρεύμα που διαρρέει την κυψέλη. Στο διάγραμμα 3.2 φαίνεται η ιδανική θερμοκρασία λειτουργίας για μία εμπορική κυψέλη σύμφωνα με την κατασκευάστρια εταιρία:



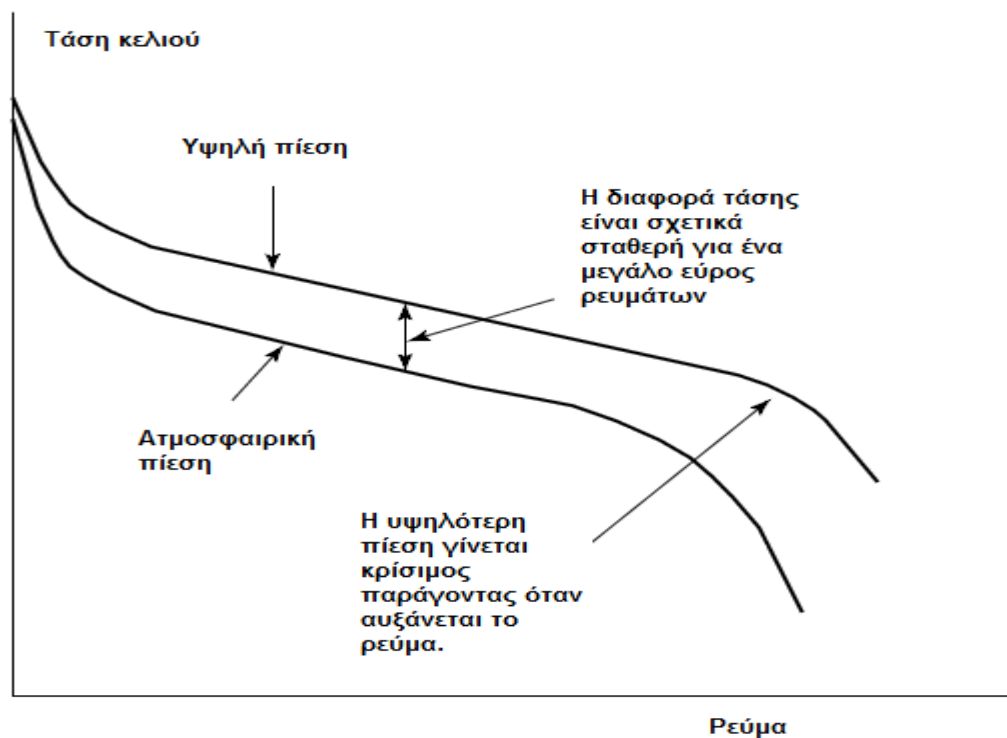
Διάγραμμα 3.2 Όρια καλής λειτουργίας κυψέλης καυσίμου της εταιρίας Ballard- Βέλτιστη θερμοκρασία λειτουργίας συναρτήσει του ρεύματος.

3.3.3 Ροή αέρα

Εάν η ροή του αέρα που περνά από την κάθοδο είναι πολύ αργή, ο αέρας δεν μπορεί να μεταφέρει όλο το παραγόμενο στην κάθοδο νερό, έξω από την κυψέλη καυσίμου και η κάθοδος πλημμυρίζει. Τότε η απόδοση της κυψέλης καυσίμου μειώνεται καθώς δεν μπορεί αρκετό οξυγόνο να εισχωρήσει μέσα από το πλεονάζον νερό και να φτάσει στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου της καθόδου.

3.3.4 Πίεση

Η πίεση του υδρογόνου θα πρέπει να ελέγχεται. Αν η πίεση είναι πολύ μικρή, τότε μειώνεται η απόδοση της κυψέλης, ενώ αν η πίεση γίνει πολύ μεγάλη τότε τίθεται θέμα αντοχής της κυψέλης και διαρροής υδρογόνου.



Διάγραμμα 3.3 Χαρακτηριστική Τάσης-Ρεύματος για διαφορετικές πιέσεις αντιδρώντων.

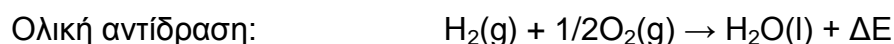
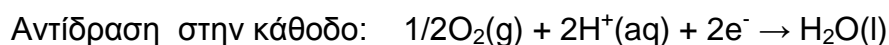
3.3.5 Εκκαθάριση των αερίων που συσσωρεύονται στην άνοδο

Θεωρητικά στην πλευρά της ανόδου δεν θα έπρεπε να υπάρχουν παραπροϊόντα της αντίδρασης. Στην πράξη, παρατηρείται ύπαρξη νερού, αζώτου και άλλων αδρανών αερίων. Αυτά τα αέρια πρέπει να εκκαθαρίζονται τακτικά κατά την χρήση της κυψέλης μη τακτική εκκαθάριση μειώνει τόσο την απόδοση της κυψέλης όσο και τον χρόνο ζωής της. Η παραπάνω διαδικασία επιτυγχάνεται είτε με το περιοδικό άνοιγμα μιας βαλβίδας και την εκτόνωση του υδρογόνου στην άνοδο, είτε με την συνεχόμενη ροή του υδρογόνου στην κυψέλη και την επαναχρησιμοποίηση αυτού αφού καθαριστεί.

3.4 Θερμοδυναμική προσέγγιση

Όπως έχει αναφερθεί και στην αρχή της ενότητας, στην κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων οι χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι μία αναγωγή του υδρογόνου στην άνοδο και μία οξείδωση του οξυγόνου στην κάθοδο. Καθώς πραγματοποιούνται αυτές οι

αντιδράσεις, το προϊόν που παράγεται είναι νερό με παράλληλη έκλυση θερμότητας.



Η κυψέλη καυσίμου μετατρέπει τη χημική ενέργεια των αερίων αντιδρώντων σε ηλεκτρική. Συνεπώς, για να αναλύσουμε τη λειτουργία μίας κυψέλης καυσίμου πρέπει να παρατηρήσουμε τα θερμοδυναμικά φαινόμενα που παρουσιάζονται. Η μελέτη των θερμοδυναμικών φαινομένων είναι αναγκαία διότι παρουσιάζει τη μεταβολή της ενέργειας από τη μία μορφή στην άλλη. Επιπρόσθετα επιτρέπει τον υπολογισμό της τάσεως που δημιουργείται σε μία κυψέλη και επιδεικνύει την εξάρτηση της από την πίεση των αντιδρώντων και τη θερμοκρασία λειτουργίας της. Η ανάλυση που θα ακολουθήσει παρουσιάζει τα σημαντικότερα σημεία της θεωρίας πάνω στην οποία στηρίζονται οι κυψέλες καυσίμου.

Η ηλεκτροχημική μετατροπή της ενέργειας χαρακτηρίζει την άμεση μετατροπή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, που συνοδεύει μία χημική αντίδραση, σε ηλεκτρική ενέργεια. Αυτή η ενέργεια Gibbs αποτελεί το μέγιστο μέτρο της ηλεκτρικής ενέργειας που ένα σύστημα υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση μπορεί να παράγει. Το ηλεκτρικό αυτό έργο W_{el} δίνεται από την αρνητική μεταβολή της ενέργειας Gibbs σύμφωνα με τη σχέση:

$$W_{el} = -\Delta G \quad 3-1$$

Η μεταβολή της ενθαλπίας της χημικής αντίδρασης (3-1) του υδρογόνου ισοδυναμεί με την εκλυόμενη θερμότητα και το παραγόμενο ηλεκτρικό έργο. Αυτό συμβαδίζει με το 2ο Θερμοδυναμικό νόμο που υποστηρίζει ότι ένα μέρος της ενθαλπίας δεν μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρική ενέργεια. Συνεπώς για τον υπολογισμό της θεωρητικής τιμής της τάσεως γίνεται χρήση της ενέργειας Gibbs που ισοδυναμεί με τη μεταβολή της ενθαλπίας μειωμένη κατά το γινόμενο της επικρατούσας θερμοκρασίας μέσα στην κυψέλη επί τη μεταβολής της εντροπίας. Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ΔG σύμφωνα με τα παραπάνω γράφεται:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad 3-3$$

Η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται από ηλεκτρικό φορτίο Q συναρτήσει της τάσεως είναι:

$$W_{elec} = EQ \quad 3-4$$

Εάν υποθεθεί ότι το ηλεκτρικό φορτίο οφείλεται σε ηλεκτρόνια τότε ισχύει:

$$Q = nF, \quad 3-5$$

όπου n είναι ο αριθμός των ηλεκτρικών μορίων που μεταφέρονται και F η σταθερά Faraday. Στην κυψέλη καυσίμου H_2/O_2 για ένα mol H_2 συμμετέχουν $n=2$ mol ηλεκτρόνια. Αυτό σημαίνει ότι καθώς διασπάται ένα mol H_2 , 2 mol ηλεκτρονίων διαρρέουν το εξωτερικό κύκλωμα. Για τη συσχέτιση των ηλεκτρικών και θερμοδυναμικών μεγεθών χρησιμοποιούμε τις παρακάτω σταθερές:

$$e: \text{στοιχειώδες φορτίο} \quad e=1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ A}\cdot\text{s}$$

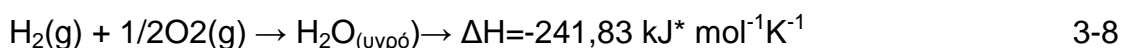
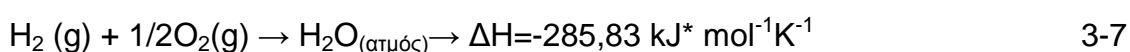
$$NA: \text{σταθερά Avogadro} \quad NA=6,02214199 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$F \text{ σταθερά Faraday} \quad F=e \cdot NA=96485,34 \cdot 10^5 \text{ A}\cdot\text{s/mol}$$

Συνδυάζοντας τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει:

$$\Delta G = -nFV_{ref} \Rightarrow V_{ref} = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta H - T\Delta S}{nF} \quad 3-6$$

όπου η V_{ref} η θεωρητική τάση της κυψέλης (αποκαλείται και αντιστρέψιμη τάση). Στην περίπτωση που το προϊόν της αντίδρασης του υδρογόνου με το οξυγόνο (νερό) βρίσκεται σε υγρή ή αέρια κατάσταση οι αντίστοιχες τιμές που προκύπτουν για την ενθαλπία σχηματισμού είναι:



Το πρώτο ονομάζεται Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη (Lower Heating Value, LHV), ενώ το δεύτερο Υψηλότερη Θερμογόνος Δύναμη (Higher Heating Value, HHV). Έτσι για τον υπολογισμό της θεωρητικής τιμής της τάσεως θα πρέπει να αναφέρουμε αν η βάση είναι το HHV ή το LHV, Σύμφωνα με τα παραπάνω, στην περίπτωση που το παραγόμενο νερό βρίσκεται σε υγρή μορφή, η θεωρητική τιμή της τάσεως θα ισούται με:

$$V_{ref} = V_{th} = -\frac{\Delta G}{nF} = 1,229V, \quad 3-9$$

Ενώ στην περίπτωση που το παραγόμενο νερό βρίσκεται σε αέρια κατάσταση η θεωρητική τιμή της τάσεως θα είναι:

$$V_{rev,g} = V_{th.g} = -\frac{\Delta G}{nF} = 1,184V, \quad 3-10$$

Η διαφορά των δύο τάσεων αντιπροσωπεύει τη λανθάνουσα θερμότητα του ατμοποιημένου νερού υπό κανονικές συνθήκες. Σε περίπτωση που όλη η ενέργεια της ενθαλπίας σχηματισμού ΔH μετατρέπονταν σε ηλεκτρική ενέργεια, η θεωρητική τιμή της τάσεως θα ισοδυναμούσε με:

$$V_{th(HHV)} = -\frac{\Delta H}{nF} = 1,48, \quad (3-11)$$

$$V_{th(LHV)} = -\frac{\Delta H}{nF} = 1,25V, \quad (3-12)$$

| Θερμοδυναμικά στοιχεία της κυψέλης καυσίμου H_2/O_2 | |
|---|---|
| n | 2 |
| ΔH | -285,83 kJ. mol ⁻¹ K ⁻¹ |
| ΔS | -163,34 kJ. mol ⁻¹ K ⁻¹ |
| ΔG | -237,18 kJ.mol ⁻¹ |
| ΔG_g | -228,59 kJ.mol ⁻¹ |
| V_{rev} | 1229mV |
| $V_{rev,g}^1$ | 1184mV |

Πίνακας 3.1 Θερμοδυναμικά στοιχεία της κυψέλης καυσίμου H_2/O_2

3.5 Μηχανισμοί που προκαλούν πτώση τάσεως

Στην πράξη η θεωρητική τιμή της τάσεως που υπολογίζεται από τη σχέση (3-12) δεν προσεγγίζεται ακόμη και στην περίπτωση του ανοικτού κυκλώματος. Η τάση ανοικτού κυκλώματος E_{OCV} στην περίπτωση της κυψέλης καυσίμου PEM είναι κατά 0,2V χαμηλότερη από τη θεωρητική. Η διαφορά αυτή ονομάζεται τάση πόλωσης ηρεμίας και συμβολίζεται με E_0 . Η διαφορά αυτή οφείλεται στην πεπερασμένη ηλεκτρική αντίσταση του ηλεκτρολύτη για τα ηλεκτρόνια (δημιουργώντας ένα ρεύμα διαρροής και συνεπώς ένα εσωτερικό βραχυκύκλωμα) και στη διάχυση του καυσίμου δια μέσου του ηλεκτρολύτη προκαλώντας πτώση των μερικών πιέσεων [4], [6],[7]. Καθώς συνδέεται φορτίο στο εξωτερικό κύκλωμα που ενώνεται με τα δύο ηλεκτρόδια, ρεύμα ρέει από την άνοδο στην κάθοδο, όσο διάστημα θα υπάρχει ποσότητα υδρογόνου και οξυγόνου που θα αντιδρά. Η

διαδικασία αυτή επιφέρει πτώση στην τάση της κυψέλης, η οποία οφείλεται στους εξής τρεις παράγοντες:

- Απώλειες ενεργοποίησης (Activation Loss).
- Ωμικές απώλειες (Ohmic Loss).
- Μείωση στη συγκέντρωση των αντιδρώντων (Concentration Loss).

3.5.1 Απώλειες ενεργοποίησης

Οι απώλειες ενεργοποίησης προκύπτουν από την ανάγκη να κινηθούν ηλεκτρόνια και από τη διάσπαση και ένωση χημικών δεσμών στην άνοδο και στην κάθοδο της κυψέλης καυσίμου. Ένα μέρος της διαθέσιμης ενέργειας χάνεται ώστε να πραγματοποιηθούν οι απαραίτητες χημικές αντιδράσεις που θα μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια. Οι απώλειες ενεργοποίησης συμβαίνουν, σύμφωνα με τα παραπάνω, όχι μόνο στην άνοδο αλλά και στην κάθοδο. Οι αντίδραση της οξειδωσης του υδρογόνου στην άνοδο είναι πολύ γρήγορη, ενώ η αναγωγή του οξυγόνου στην κάθοδο ολοκληρώνεται με πολύ αργούς ρυθμούς. Η ανάλυση των απωλειών ενεργοποίησης έχει ως έναυσμα την κινητική ηλεκτροχημική θεωρία. Η εξίσωση που συσχετίζει το ρεύμα, για την ακρίβεια την πυκνότητα ρεύματος με την τάση ενεργοποίησης είναι η γνωστή εξίσωση Butler-Volmer:

$$J = J_o \left(\exp\left(\frac{a.F.nV_{act}}{R.T}\right) - \exp\left(-\frac{(1-a).F.n.V_{act}}{R.T}\right) \right), \quad 3-13$$

όπου j είναι η πυκνότητα ρεύματος της κυψέλης και ισούται με τη διαφορά των ρευμάτων που δημιουργούνται στην οξειδωση (άνοδο) και στην αναγωγή (κάθοδο). Συνεπώς θα ισχύει:

$$j = j_{ox} - j_{red}, \quad 3-14$$

όπου:

j_o :είναι η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής (current exchange density). Στην περίπτωση της θερμοδυναμικής ισορροπίας ισχύει $j_{ox}=j_{red}=j_o$. Όμως ακόμη και στην θέση αυτή που το ρεύμα της κυψέλης είναι μηδενικό, οι αντιδράσεις της οξειδωσης και της αναγωγής πραγματοποιούνται με ρυθμό που αντικατοπτρίζεται από την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής j_o

n :ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται ανά αντίδραση

α :ο συντελεστής μεταφοράς (coefficient transfer) .

Από την (3-13) μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η αύξηση του ρεύματος της κυψέλης καυσίμου επιφέρει μεγάλη πτώση της τάσεως V_{act} . Αν υποθέσουμε συντελεστή μεταφοράς $\alpha=0,5$ και την τριγωνομετρική απλοποίηση, η εξίσωση (3-13) ισοδύναμα γράφεται:

$$V_{Act} = \frac{2RT}{nF} \sin^{-1}\left(\frac{J}{2J_0}\right), \quad 3-14$$

Οι απώλειες ενεργοποίησης εκφράζονται μαθηματικά με μια πιο εμπειρική εξίσωση που βασίζεται σε ηλεκτροχημικές παρατηρήσεις βασίζεται σε ηλεκτροχημικές παρατηρήσεις, γνωστή ως εξίσωση Tafel :

$$V_{act} = b \ln\left(\frac{J}{J_0}\right), \quad 3-15$$

$$\text{Όπου } b = \frac{RT}{aF}.$$

3.5.2 Ωμικές απώλειες

Οι ωμικές απώλειες προκαλούνται από τη μεταφορά των αγωγιμων φορτίων μέσα στην κυψέλη. Τα φορτισμένα σωματίδια που είτε είναι ηλεκτρόνια είτε κατιόντα υδρογόνου (H^+), συνεισφέρουν στην πτώση τάσεως της κυψέλης. Οι απώλειες λόγω των ηλεκτρονίων οφείλονται κυρίως στις μη ιδανικές συνδέσεις των διαφόρων στρωμάτων (στρώμα υποστήριξης, διπολικών πλακών). Η μεγαλύτερη ωμική απώλεια οφείλεται στα κατιόντα υδρογόνου που διαπερνούν τον ηλεκτρολύτη, τη μεμβράνη. Αυτό οφείλεται στη χαμηλή αγωγιμότητα που εμφανίζεται στον ηλεκτρολύτη (και επομένως στη μεγάλη αντίσταση) σε αντίθεση με τα διάφορα άλλα μεταλλικά στρώματα. Στον πίνακα 3.2 αντικατοπτρίζονται οι τάξεις μεγέθους των αγωγιμοτήτων.

| | Υλικό | Αγωγιμότητα | Εξάρτημα κυψέλης |
|-------------------|--------------|----------------------|--|
| Αγωγή ηλεκτρονίων | Μέταλλα | 10^3 έως 10^7 | Διπολικές πλάκες, στρώμα διάχυσης αερίων, τελικές πλάκες |
| | Ημιαγωγοί | 10^{-3} έως 10^4 | Διπολικές πλάκες, τελικές πλάκες |
| Αγωγή ιόντων | Ηλεκτρολύτης | 10^{-1} έως 10^3 | PEMFC Nafion ηλεκτρολύτης |

Πίνακας 3.2: Αγωγιμότητες εξαρτημάτων κυψέλης καυσίμου.

Οι ωμικές απώλειες συνεπώς γράφονται:

$$V_{Ohmic} = jA_{cell}R_{ohmic} = jA_{cell} \sum R \cong jA_{cell}(R_{elec} + R_{ionic}), \quad 3-16$$

Αν υποθεθεί ότι ο όρος της αντίστασης που αναφέρεται στην αγωγιμότητα των κατιόντων υπερτερεί, τότε η απώλεια της τάσεως οφειλόμενη στην ωμική αντίσταση γράφεται :

$$V_{Ohmic} \cong jA_{cell}R_{ohmic} = jA_{cell}\left(\frac{L_{mem}}{\sigma_{mem}A_{cell}}\right) \Rightarrow V_{Ohmic} = j\frac{L_{mem}}{\sigma_{mem}}, \quad 3-17$$

Από την παραπάνω εξίσωση μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η ωμική απώλεια είναι ανάλογη του πάχους του ηλεκτρολύτη και αντιστρόφως ανάλογη της ιοντικής αγωγής. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η ιοντική αγωγή της μεμβράνης εξαρτάται από την ποσότητα του νερού που περιέχει. Η μείωση του πάχους της μεμβράνης, όπως φαίνεται και από την εξίσωση (3.17), θα μπορούσε να μειώσει τις ωμικές απώλειες. Αυτό όμως θα είχε δυσμενείς συνέπειες για όλη την κυψέλη. Λόγω των περιορισμών αυτών το πάχος των μεμβρανών, σύμφωνα με τα σημερινά δεδομένα, δεν μπορεί να μειωθεί περαιτέρω των 10-100μm.

3.5.3 Μείωση στη συγκέντρωση των αντιδρώντων

Η πτώση τάσεως λόγω μείωσης της συγκέντρωσης των αντιδρώντων εμφανίζεται σε όλο το φάσμα της πυκνότητας ρεύματος, όμως σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος γίνεται πολύ πιο αισθητή. Οι χημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται στην περιοχή ακριβώς μεταξύ μεμβράνης και ηλεκτροδίου. Το υδρογόνο, όπως και το οξυγόνο, πρέπει μέσω της διαδικασίας της διάχυσης να

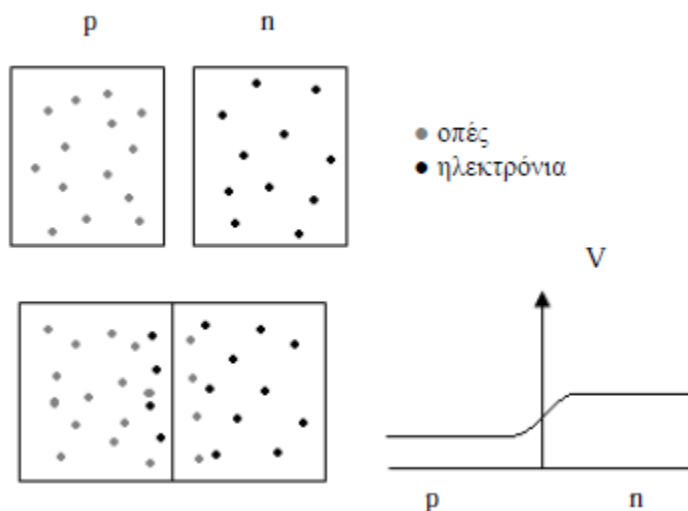
βρεθεί στο συγκεκριμένο αυτό σημείο. Στην κυψέλη καυσίμου όμως το υδρογόνο και το οξυγόνο διέρχονται μέσα από το στρώμα διάχυσης των αερίων (gas diffusion layer). Όταν δεν υπάρχει φορτίο, συνεπώς ούτε και ρεύμα, η συγκέντρωση των αντιδρώντων είναι ίδια με αυτή που εμφανίζεται και στην περιοχή του συλλέκτη (flow field pattern). Όταν όμως ρέει ρεύμα, η διάχυση των στοιχείων στην περιοχή που πραγματοποιούνται οι χημικές αντιδράσεις επιβραδύνεται και εμποδίζεται από τη ροή του ρεύματος. Το πρόβλημα αυτό είναι ακόμη πιο έντονο στην κάθοδο, όπου το οξυγόνο συναντά αντίσταση που οφείλεται στην παραγόμενη ποσότητα του νερού που κλείνει τις λεπτές διαδρομές του στρώματος διάχυσης. Η μαθηματική έκφραση της απώλειας είναι η ακόλουθη:

$$V_{conc} = -B \ln \left(1 - \frac{j}{j_l} \right) = -\frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_l} \right), \quad 3-18$$

όπου j_l το ρεύμα κατά το οποίο το καύσιμο καταναλώνεται με ρυθμό ίσο με τη μέγιστη ροή ανεφοδιασμού του.

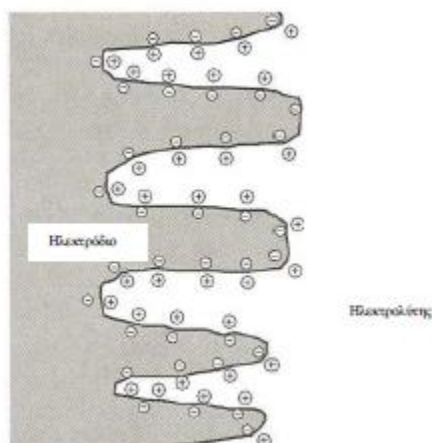
3.6 Φαινόμενο ηλεκτρικής διπλοστιβάδας (charge double layer)

Το φαινόμενο της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας προκύπτει καθώς δύο διαφορετικά υλικά έρχονται σε επαφή. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η δίοδος επαφής p-n. Καθώς έρχονται σε επαφή τα δύο αυτά υλικά παρουσιάζεται διάχυση των οπών από τη μία πλευρά στην άλλη και ροή των ηλεκτρονίων από την αντίθετη πλευρά (βλ. σχήμα 3.7). Από την παραπάνω ροή των φορτίων δημιουργείται μία επιφάνεια, ένα στρώμα διπλής στρώσης αρνητικού και θετικού φορτίου, γεγονός που δημιουργεί μία διαφορά δυναμικού στην περιοχή μετάβασης των δύο περιοχών. Στη θέση ισορροπίας, η διαφορά δυναμικού αποτρέπει τη ροή άλλων φορτίων. Αυτό το φαινόμενο χαρακτηρίζει τη δυναμική συμπεριφορά ημιαγωγών και παρουσιάζει μη γραμμική συμπεριφορά.



Σχήμα 3.7 Φαινόμενο διπλού στρώματος p-n.

Το φαινόμενο του διπλού στρώματος παρουσιάζεται και στα ηλεκτροχημικά συστήματα, στην επιφάνεια επαφής του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη. Στη μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων συγκεντρώνονται στην επιφάνεια της καθόδου τα ηλεκτρόνια, που προέρχονται από το εξωτερικό κύκλωμα, και τα ιόντα H^+ , που έχουν διαπεράσει τον ηλεκτρολύτη (σχήμα 3.8). Η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων και των κατιόντων σε αυτή την περιοχή έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό δύο στρωμάτων αντίθετης πολικότητας (διπλό ηλεκτροχημικό στρώμα) που αποθηκεύουν ηλεκτρική ενέργεια και συνεπώς συμπεριφέρονται σαν πυκνωτές. Η διαφορά δυναμικού που επάγεται ταυτίζεται με την πτώση τάσεως ενεργοποίησης V_{ACT} . Το ηλεκτροχημικό αυτό φαινόμενο επιδρά, όπως θα δούμε παρακάτω, στη δυναμική συμπεριφορά της κυψέλης, προκαλώντας μία χρονική καθυστέρηση. Η μοντελοποίηση του στο αντίστοιχο ηλεκτρικό ισοδύναμο της κυψέλης επιτυγχάνεται με έναν πυκνωτή. Στο σχήμα 3.8 απεικονίζεται το φαινόμενο αυτό.



Σχήμα 3.8 Διπλό ηλεκτροχημικό στρώμα.

3.7 Χαρακτηριστική τάση-ρεύματος της κυψέλης

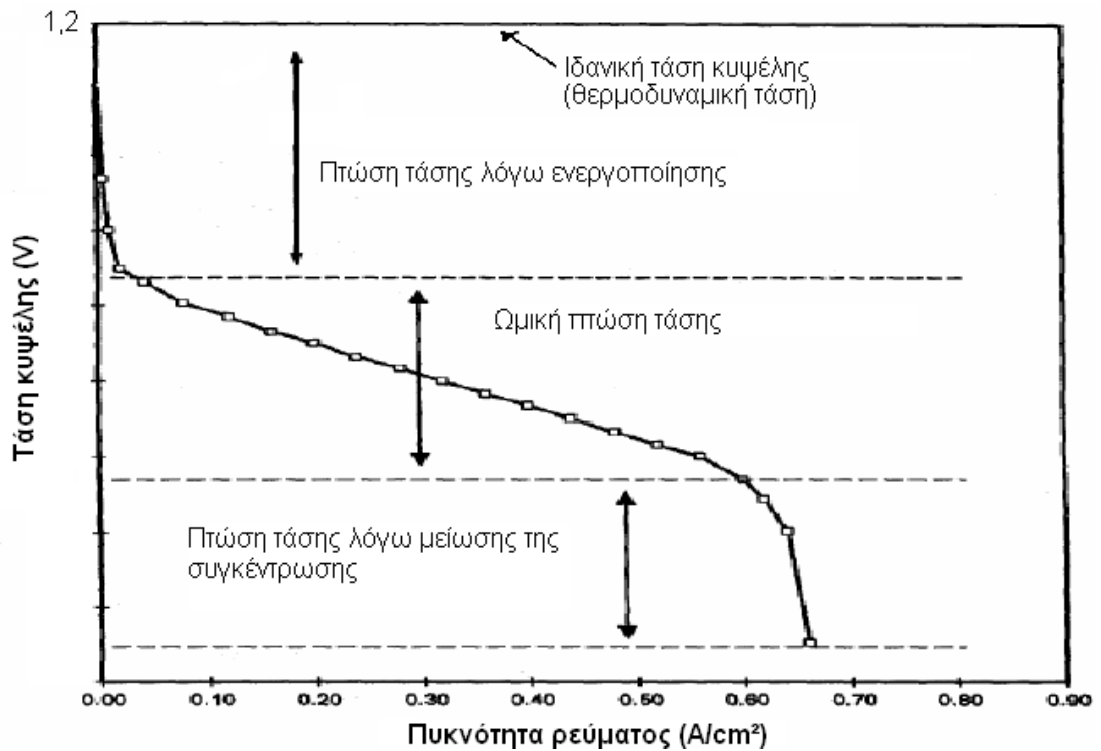
Όπως περιγράφηκε στην ενότητα 3.5 η χαρακτηριστική της κυψέλης καυσίμου χωρίζεται σε τρεις περιοχές. Στις χαμηλές πυκνότητες ρεύματος επικρατούν οι απώλειες ενεργοποίησης που οδηγούν σε απότομη πτώση της τάσεως. Στη δεύτερη περιοχή, που περιλαμβάνει τις πυκνότητες ρεύματος μεταξύ 150-600 mA/cm², επικρατούν οι ωμικές απώλειες και το γραμμικό τμήμα των απωλειών ενεργοποίησης. Σε αυτήν την περιοχή παρατηρείται γραμμική πτώση της τάσεως και χαρακτηρίζει την περιοχή λειτουργίας της κυψέλης. Στην τρίτη περιοχή (από 600 mA/cm² και πάνω) παρουσιάζονται και οι απώλειες συγκέντρωσης. Αυτές οι μη γραμμικές απώλειες προκαλούν ραγδαία πτώση της τάσεως καθώς προσεγγίζεται το όριο της πυκνότητας ρεύματος. Το όριο αυτό της πυκνότητας ρεύματος (j_L) παρουσιάζει και το ρεύμα βραχυκύκλωσης της κυψέλης. Πρέπει να σημειωθεί και να τονιστεί το γεγονός ότι και οι τρεις μηχανισμοί απωλειών λειτουργούν ταυτόχρονα σε όλο το φάσμα της πυκνότητας ρεύματος της κυψέλης. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω μπορεί να σχεδιαστεί η χαρακτηριστική τάσης-ρεύματος της κυψέλης (polarization curve). Συνεπώς, η τάση της κυψέλης θα ισούται με:

$$V_{PEM} = V_{th} - E_0 - V_{act} - V_{ohmic} - V_{conc} \xrightarrow{V_{th}-E_0 \cong 1,0V}$$

$$V_{PEM} = E_{OCV} - V_{act} - V_{ohmic} - V_{conc} \Rightarrow \quad 3-19$$

$$V_{PEM} = E_{OCV} - \frac{RT}{aF} \ln \left(\frac{j}{j_0} \right) - jR_{ohmic} - \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_L} \right)$$

Στο σχήμα 3.12 παρουσιάζεται μία χαρακτηριστική τάσης-ρεύματος για μία μεμονωμένη κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων. Παράλληλα αποτυπώνονται και οι μηχανισμοί που προκαλούν πτώση τάσεως καθώς και το φάσμα στο οποίο παρουσιάζονται.



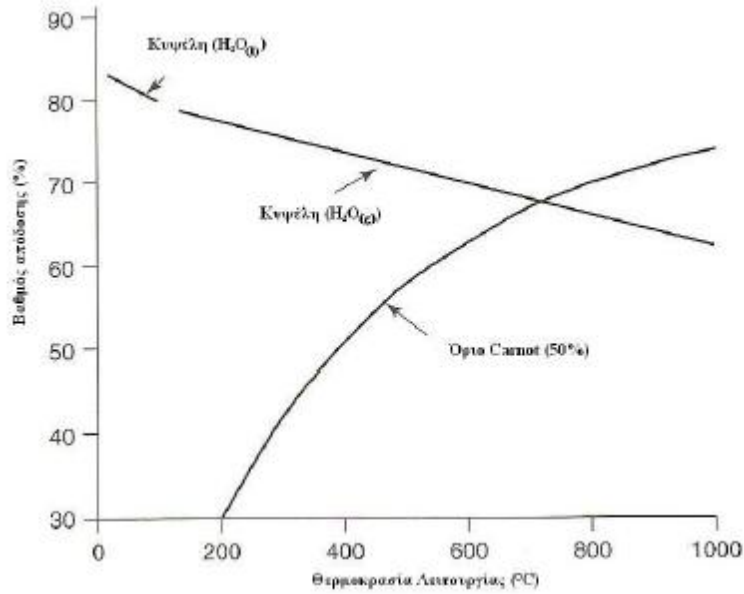
Διάγραμμα 3.4 Χαρακτηριστική τάσης ρεύματος (V-I) μίας μόνο κυψέλης.

3.8 Βαθμός απόδοσης

Ο καλός βαθμός απόδοσης των κυψελών καυσίμου αποτελεί ένα από τα πολλά πλεονεκτήματα τους συγκρινόμενα με τα κλασικά μηχανικά ή θερμικά συστήματα. Ο λόγος που παρουσιάζουν καλό βαθμό απόδοσης οφείλεται στο ότι η κυψέλη καυσίμου θερμοκρασιακά δεν περιορίζεται από ανώτατα όρια, σε αντίθεση με μία ισοδύναμη θερμική μηχανή. Η απουσία αυτή των θερμοκρασιακών ορίων καθιστά τις κυψέλες καυσίμου ιδανικές διατάξεις για την επίτευξη υψηλών αποδόσεων. Μία πρώτη προσέγγιση της έννοιας της απόδοσης είναι ο λόγος της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας προς τη μεταβολή της ελεύθερης κατά Gibbs ενέργειας σχηματισμού. Αυτή όμως η θεώρηση δεν έχει χρησιμότητα διότι η τιμή της απόδοσης τείνει στη μονάδα, για οποιεσδήποτε συνθήκες, και επομένως αποκλίνει πολύ από την πραγματική τιμή της στην πράξη. Συνεπώς μία πιο αποδεκτή θεώρηση για τη μέγιστη απόδοση αποτελεί το πηλίκο της μεταβολής της ενέργειας Gibbs προς τη μεταβολή της ενθαλπίας σχηματισμού: [1] [2]

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}, \quad 3-20$$

Το διάγραμμα 3.5 δείχνει τον θεωρητικό βαθμό απόδοσης συναρτήσει της θερμοκρασίας, λαμβάνοντας υπόψη την υψηλότερη θερμογόνο δύναμη.

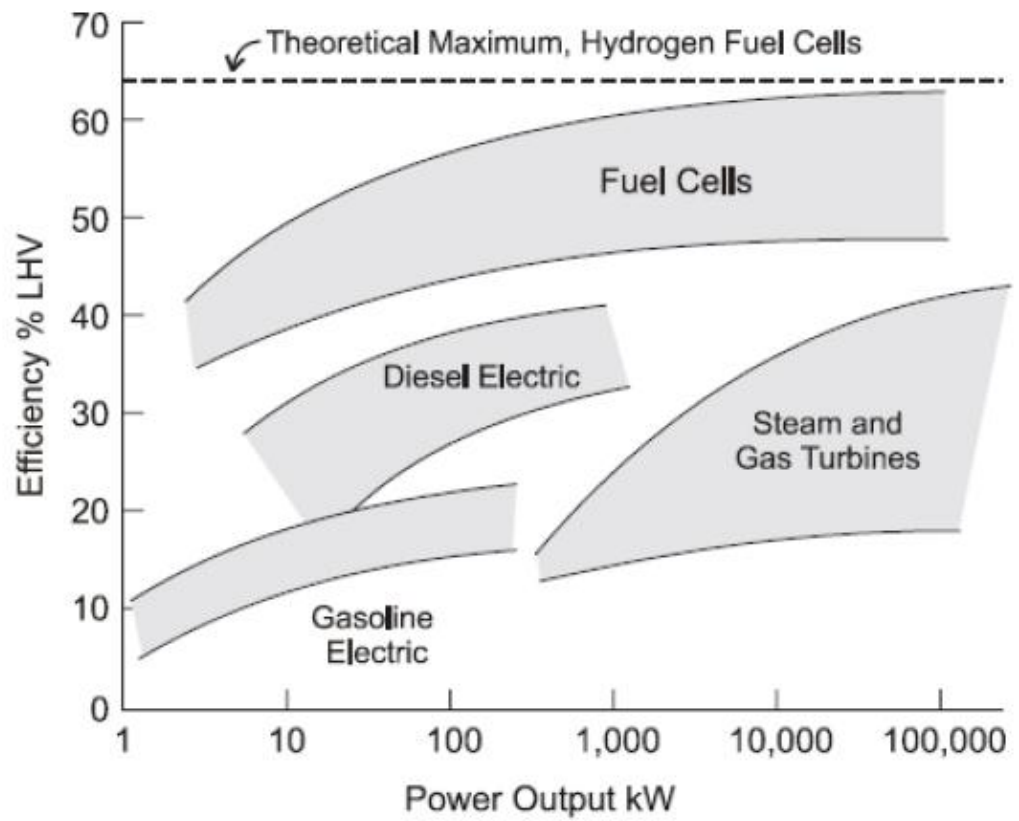


Διάγραμμα 3.5 Βαθμός απόδοσης κυψέλης HHV [1].

Η συσχέτιση της απόδοσης μίας κυψέλης καυσίμου με το δυναμικό που προκύπτει υπό σταθερό φορτίο υπολογίζεται λαμβάνοντας πάλι ως βάση το HHV ή το LHV, μέσω των εξισώσεων (3-11)-(3-12). Επομένως, η απόδοση της κυψέλης μπορεί να δοθεί και από τους τύπους:

$$\eta_{th(LHV)} = \frac{V_{fc}}{1.48}, \quad 3-21$$

$$\eta_{th(HHV)} = \frac{V_{fc}}{1.25}, \quad 3-22$$



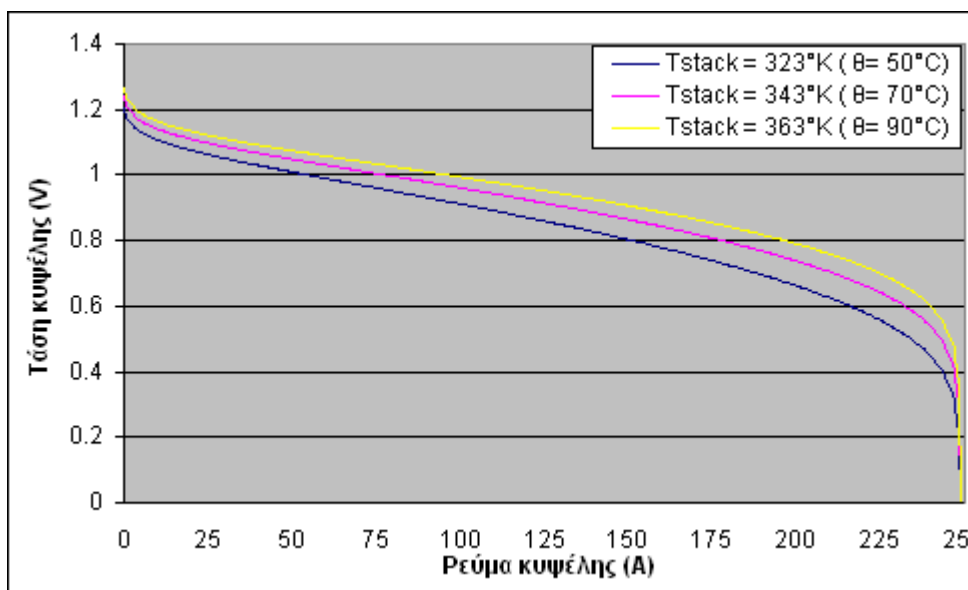
Σχήμα 3.9 Βαθμός απόδοσης διάφορων πηγών ηλεκτρικής ενέργειας[1].

4. Μοντελοποίηση Κυψελών Καυσίμου

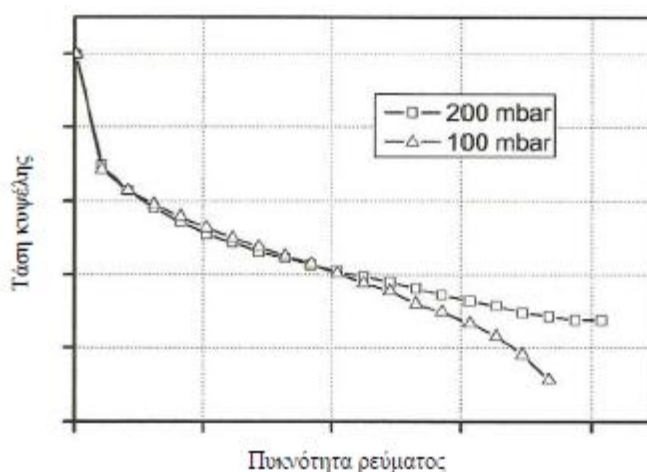
Η μοντελοποίηση των κυψελών καυσίμου αποτελεί ένα πολύ σημαντικό εργαλείο για τη μελέτη της συμπεριφοράς τους σε ολοκληρωμένα συστήματα ηλεκτροκίνησης. Στο κεφάλαιο 3 έγινε η ανάλυση των ηλεκτροχημικών διαδικασιών που πραγματοποιούνται μέσα στην κυψέλη και παρουσιάστηκε η χαρακτηριστική τάσης ρεύματος της. Όμως η χαρακτηριστική αυτή καμπύλη αναφέρεται στην περίπτωση που η κυψέλη βρίσκεται στη σταθερή κατάσταση, αμελώντας τη μεταβατική κατάσταση που παρουσιάζεται καθώς μεταβάλλεται το φορτίο. Παρακάτω αναλύεται η συμπεριφορά της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων στη σταθερή κατάσταση και στη μεταβατική, το διάστημα που απαιτείται για να αποκτήσει τη μόνιμη τιμή της.

4.1 Μόνιμη κατάσταση

Η τάση της κυψέλης εξαρτάται επί το πλείστον από την πυκνότητα ρεύματος όπως αποδεικνύεται από την εξίσωση (3-19). Όμως πέραν από την πυκνότητα, η τάση εξαρτάται και άμεσα από την πίεση και τη θερμοκρασία, όπως απεικονίζεται στις χαρακτηριστικές των διαγραμμάτων 4.1 και 4.2. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης η χαρακτηριστική βρίσκεται υψηλότερα από την προηγούμενη κατάσταση λειτουργίας και συνεπώς οι απώλειες είναι μικρότερες (διάγραμμα 4.1). Η αντίσταση της μεμβράνης μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, γεγονός που ευνοεί τη λειτουργία της κυψέλης σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Παρ' όλα αυτά σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να παρουσιαστεί το πρόβλημα της μείωσης της υγρασίας της μεμβράνης, το οποίο με τη σειρά οδηγεί στην αύξηση της αντίστασης της μεμβράνης και επομένως στην αύξηση της πτώσης τάσεως. Το φαινόμενο αυτό περιορίζεται καθώς υγρασιάζεται το οξυγόνο ή ο αέρας που εισέρχεται από την πλευρά της καθόδου. Σε μια συστοιχία κυψελών καυσίμου με καλό σχεδιασμένο σύστημα ενυδάτωσης κατά κανόνα η αντίσταση της μεμβράνης μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία λειτουργίας. Στο διάγραμμα 4.2 παρουσιάζεται η χαρακτηριστική για διαφορετικές συνθήκες πιέσεων. Όπως απεικονίζεται στο διάγραμμα με την αύξηση της λειτουργικής πίεσης επιτυγχάνεται μερικώς καλύτερη λειτουργία της κυψέλης. Αυτό οφείλεται στην καλύτερη μεταφορά των αερίων στα ηλεκτρόδια [2].



Διάγραμμα 4.1 Αναμενόμενες χαρακτηριστικές για διάφορες θερμοκρασίες λειτουργίας [3].



Διάγραμμα 4.2 Αναμενόμενες χαρακτηριστικές για διάφορες πιέσεις αντιδρώντων[2].

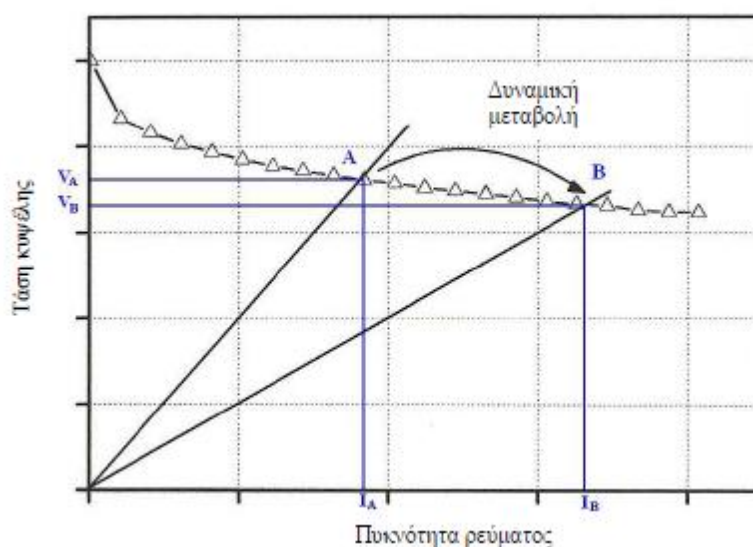
4.2 Δυναμική απόκριση

Σε εφαρμογές ηλεκτροκίνησης, όπου οι κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων πρωταγωνιστούν λόγω της χαμηλής θερμοκρασιακής λειτουργίας τους και της μεγάλης πυκνότητας ισχύος τους η ισχύς μεταβάλλεται ραγδαία και συνεπώς η δυναμική συμπεριφορά της κυψέλης πρέπει να μελετηθεί εκτενώς. Η ακαριαία μεταβολή της απαιτούμενης ισχύος φορτίου πρέπει να συνοδεύεται από ταυτόσημη μεταβολή της ισχύος τροφοδοσίας όπως είναι

φυσικό. Εκτός από την τροφοδοτούμενη ισχύ που προσφέρει η κυψέλη και τη δυναμική συμπεριφορά που επιδεικνύει και θα μελετηθεί παρακάτω, σε ένα σύστημα αποτελούμενο από κυψέλες καυσίμου πρέπει να υπάρχουν επιμέρους πηγές ισχύος. Χαρακτηριστικές πηγές ισχύος αποτελούν οι πυκνωτές και οι συσσωρευτές. Η ενσωμάτωση τέτοιων πηγών έχει ως σκοπό την εύρυθμη προσαρμογή ακραίων μεταβολών του φορτίου που μπορούν να οδηγήσουν σε κακή λειτουργία της κυψέλης ή ακόμα και σε διακοπή της λειτουργίας του συστήματος στη χειρότερη περίπτωση. Αυτή η κατάσταση λειτουργίας δεν είναι επικίνδυνη μόνο για την κυψέλη καυσίμου αλλά και για τα βοηθητικά συστήματα, διότι σε περίπτωση μη αποδοτικής αντιστάθμισης της διαφοράς της απαιτούμενης ισχύος, τα ηλεκτρονικά στοιχεία που συνοδεύουν το σύστημα μπορούν να καταστραφούν. Συνεπώς είναι πρωταρχική ανάγκη να μελετηθούν τα μεταβατικά φαινόμενα που συνοδεύονται από τη δυναμική συμπεριφορά της κυψέλης καυσίμου.

Η χαρακτηριστική τάση-ρεύματος έχει ένα μεγάλο μειονέκτημα, δεν απεικονίζει τη δυναμική συμπεριφορά της κυψέλης με τις μεταβολές του φορτίου παρά μόνο με καθυστέρηση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι πρέπει πρώτα να πραγματοποιηθεί η μετάβαση από την προηγούμενη κατάσταση στην επόμενη. Η μεταβατική αυτή απόκριση που παρουσιάζεται με τη μεταβολή του φορτίου στην κυψέλη καυσίμου κυμαίνεται μεταξύ μερικών εκατοντάδων milliseconds έως και μερικών δευτερολέπτων.

Η δυναμική συμπεριφορά μίας κυψέλης καυσίμου χαρακτηρίζεται από τη μεταβολή του φορτίου και συνεπώς από τη μεταβολή του ηλεκτρικού ρεύματος που διαρρέει την κυψέλη. Η μεταβολή του φορτίου έχει ως συνέπεια τη μετάθεση του σημείου λειτουργίας που απεικονίζεται δια μέσου της χαρακτηριστικής τάσεως ρεύματος της κυψέλης [1] [2].



Διάγραμμα 4.3 Δυναμική μεταβολή του σημείου λειτουργίας[2].

4.3 Ισοδύναμα ηλεκτρικά μοντέλα

Στις επόμενες ενότητες θα μελετηθούν ισοδύναμα ηλεκτρικά μοντέλα της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων που μοντελοποιούν τη δυναμική συμπεριφορά της, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραμετροποίηση άλλων τύπων κυψελών. Η μοντελοποίηση του ηλεκτρικού ισοδύναμου κυκλώματος μίας κυψέλης καυσίμου παρέχει πληροφορίες για τη συμπεριφορά της ως πηγή τάσεως καθώς συνδέεται σε ηλεκτρικά συστήματα όπως είναι οι μετατροπείς ισχύος. Η χρησιμότητα των ισοδύναμων ηλεκτρικών κυκλωμάτων έγκειται στο γεγονός ότι επιτρέπουν την προσομοίωση της ηλεκτρικής συμπεριφοράς ενός συστήματος. Σε όλες τις περιπτώσεις όμως, η περιγραφή ενός ηλεκτροχημικού φαινομένου όπως αυτό στην κυψέλη καυσίμου μέσω των ισοδύναμων κυκλωμάτων, αποτελεί μία προσέγγιση. Αυτό συμβαίνει λόγω του γεγονότος ότι η περιγραφή ενός ηλεκτροχημικού συστήματος με ισοδύναμα κυκλώματα παρουσιάζει μεγάλη ανομοιογένεια και πολυπλοκότητα. Τα παρακάτω μοντέλα που έχουν προταθεί προσομοιώνουν τη δυναμική συμπεριφορά μίας κυψέλης σε βραχυχρόνια κλίμακα με ικανοποιητικό τρόπο. Τα δυναμικά μοντέλα αυτά όπως είναι φυσικό μπορούν να επεκταθούν και σε άλλα ηλεκτροχημικά συστήματα, όπως π.χ. σε μπαταρίες, συσσωρευτές και σε πυκνωτές διπλού στρώματος. Όλα τα φαινόμενα που παρουσιάζουν ενδιαφέρον μέσα σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα – και επομένως και στην κυψέλη καυσίμου - μπορούν να περιγραφούν από τα ακόλουθα παθητικά στοιχεία:

- ωμικές αντιστάσεις. Η αντίσταση είναι ένα στοιχείο που μετατρέπει την εισερχόμενη ηλεκτρική ενέργεια σε θερμότητα. Δεν πραγματοποιείται αποθήκευση της ηλεκτρικής ενέργειας και στη χαρακτηριστική τάση-ρεύματος περιγράφεται από μία ευθεία (γραμμικό τμήμα). Η σχέση τάσεως ρεύματος είναι:

$$V_R(t) = Ri(t), \quad 4-1$$

- πυκνωτές. Ο πυκνωτής είναι ένα παθητικό στοιχείο που αποθηκεύει την εισερχόμενη ηλεκτρική ενέργεια σε ένα ηλεκτρικό πεδίο. Η σχέση ρεύματος τάσεως δίνεται από τη σχέση:

$$i_c(t) = C \frac{du}{dt}, \quad 4-2$$

- πηνία. Το πηνίο αποθηκεύει την εισερχόμενη ηλεκτρική ενέργεια σε ένα μαγνητικό πεδίο. Η σχέση τάσεως ρεύματος είναι:

$$V_L(t) = L \frac{di(t)}{dt}, \quad 4-3$$

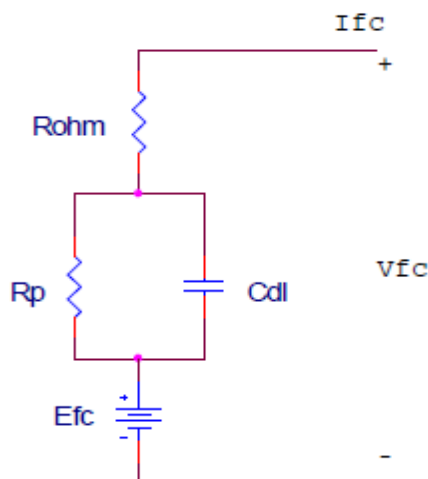
Τα σημαντικότερα μοντέλα στη βιβλιογραφία που έχουν προταθεί και συσχετίζουν τα ηλεκτροχημικά φυσικά χαρακτηριστικά με τα στοιχεία των μοντέλων είναι τα ακόλουθα:

- Μοντέλο **Larminie-Dicks**
- Μοντέλο **Larminie**
- Μοντέλο **Wingelaar**

Τα παραπάνω μοντέλα μπορούν να προσομοιώσουν τη βραχυχρόνια απόκριση της κυψέλης καυσίμου. Οι σταθερές χρόνου που παρουσιάζουν είναι της τάξεως των μερικών εκατοντάδων millisecond. Για τη μοντελοποίηση της μακρόχρονης απόκρισης, που κυμαίνεται από μερικά δευτερόλεπτα έως λεπτά, απαιτείται κατάλληλο μοντέλο που λαμβάνει υπόψη τις μερικές πιέσεις των αντιδρώντων και τις αντίστοιχες σταθερές χρόνου. Τελικά η προσομοίωση ενός τέτοιου μοντέλου δεν κρίθηκε απαραίτητη καθώς όπως φαίνεται στο κεφάλαιο 5 τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στην υπό μελέτη κυψέλη μας έχουν σταθερές χρόνου μερικών εκατοντάδων millisecond.

4.3.1 Μοντέλο Larminie-Dicks

Ένα μοντέλο που παρουσιάζει τη δυναμική συμπεριφορά της κυψέλης καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων συναρτήσει των μηχανισμών απωλειών και το φαινόμενο φόρτισης διπλού στρώματος είναι το παρακάτω ηλεκτρικό ισοδύναμο, [1],[2], [9],[13]:



Σχήμα 4.1 Μοντέλο Larminie-Dicks

Το μοντέλο αυτό προσεγγίζει τη δυναμική συμπεριφορά της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων. Η σχεδίαση του μοντέλου, όπως αποδεικνύεται και στο σχήμα, προσομοιώνεται με ένα κύκλωμα RC. Η αντίσταση R_{ohm} μοντελοποιεί τις ωμικές απώλειες και επομένως μία μεταβολή του ρεύματος της κυψέλης οδηγεί σε άμεση μεταβολή της πτώσης τάσεως σε αυτήν την αντίσταση. Η αντίσταση R_p μοντελοποιεί τις απώλειες που οφείλονται στους μηχανισμούς ενεργοποίησης της κυψέλης. Σε αυτήν την αντίσταση συμπεριλαμβάνονται και οι απώλειες που προκαλούνται από τη μείωση των συγκεντρώσεων. Ο πυκνωτής C_{dl} μοντελοποιεί το φαινόμενο της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας (βλ. κεφάλαιο 3.6). Η επίδραση αυτού του πυκνωτή αντανακλάται στις μεταβολές του ρεύματος της κυψέλης. Παρατηρούμε λοιπόν από το παραπάνω κύκλωμα ότι οποιαδήποτε αλλαγή στο ρεύμα της κυψέλης, προκαλεί άμεση μεταβολή στην ωμική πτώση τάσης της κυψέλης. Αντίθετα η πτώση τάσεως λόγω ενεργοποίησης και η πτώση τάσεως λόγω συγκέντρωσης χρειάζονται ένα χρονικό διάστημα για να πάρουν τις τιμές που αντιστοιχούν στη μόνιμη κατάσταση. Ο χρόνος που χρειάζεται για να μεταβεί η τάση της κυψέλης στη νέα τιμή της εξαρτάται από την τιμή του πυκνωτή που χρησιμοποιούμε στο παραπάνω κύκλωμα. Η σταθερά χρόνου του κυκλώματος δίνεται από τη σχέση:

$$\tau = C_{dl}(R_{CON} + R_{ACT}) = C_{dl}R_p \quad 4.4$$

Οι τυπικές τιμές για τη σταθερά χρόνου είναι μερικά δευτερόλεπτα. Για το λόγο αυτό η τιμή της χωρητικότητας του πυκνωτή μπορεί να πάρει τιμές μερικών Farad.

Από το σχήμα 4.1 η τάση του πυκνωτή ισούται με:

$$V_{dl} = \left(I_{FC} - C_{dl} \frac{dV_{dl}}{dt} \right) (R_{ACT} + R_{CONC}) \xrightarrow{R_{ACT}+R_{CONC}=R_p} \frac{dV_{dl}}{dt} = \frac{1}{C_{dl}} \left(I_{FC} - \frac{V_{dl}}{R_p} \right), \quad 4-5$$

Η τάση εξόδου V_{FC} της κυψέλης με τη μεταβολή του ρεύματος φορτίου γράφεται σύμφωνα με το μοντέλο του Larminie-Dicks:

$$V_{FC} = E_{OCV} - V_{dl} - R_{OHM}I_{FC}, \quad 4.6$$

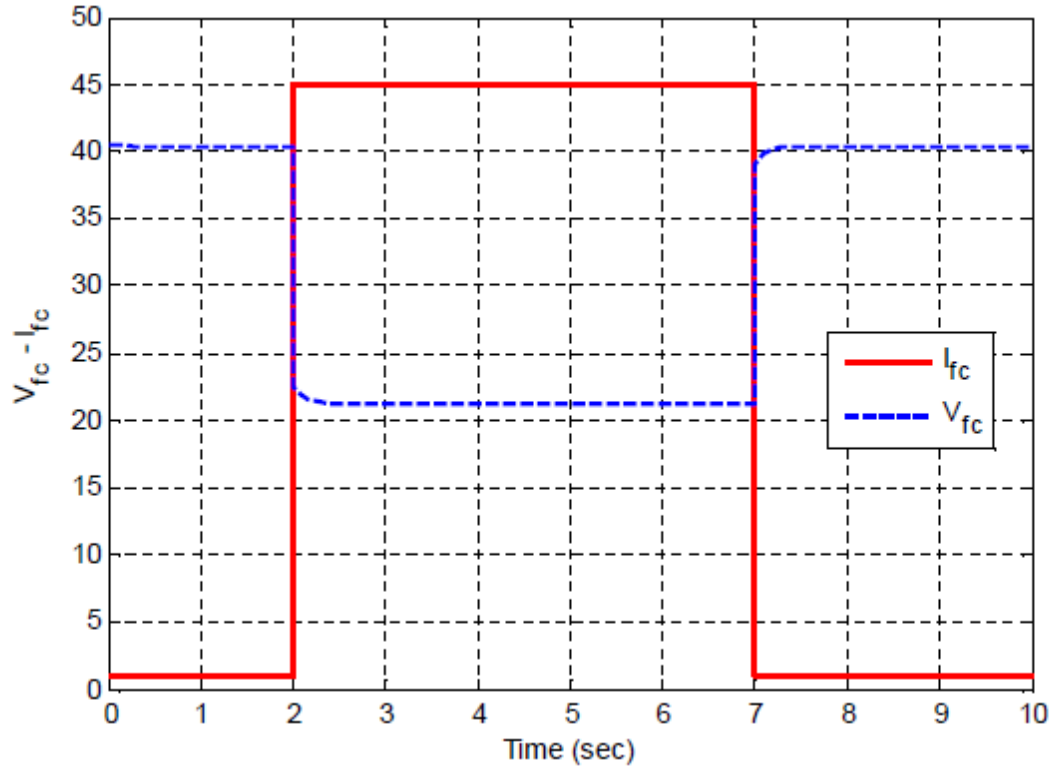
Η παραπάνω ανάλυση αγνοεί την απότομη πτώση τάσεως της κυψέλης για χαμηλά ρεύματα και συνεπώς δεν προσομοιώνει σωστά την απόκριση του συστήματος παρά μόνο στην περίπτωση που η κυψέλη λειτουργεί στη γραμμική περιοχή (ωμικές απώλειες). Για να αποφευχθεί η κακή προσέγγιση του κυκλώματος για αρχικά ρεύματα πρέπει να προστεθεί ένας παράγοντας που να προκαλεί εκθετική πτώση τάσεως στην αρχή. Αυτό επιτυγχάνεται εισάγοντας έναν εκθετικό παράγοντα στο κύκλωμα που να αντιπροσωπεύει μια μεταβαλλόμενη αντίσταση.

Η πτώση τάσεως της μεταβαλλόμενης αντίστασης που εισάγεται στο ισοδύναμο κύκλωμα για να προσεγγιστούν οι πειραματικές μετρήσεις, έχει τη μορφή:

$$V_{var} = V_A(1 - e^{-d}) ,$$

4.7

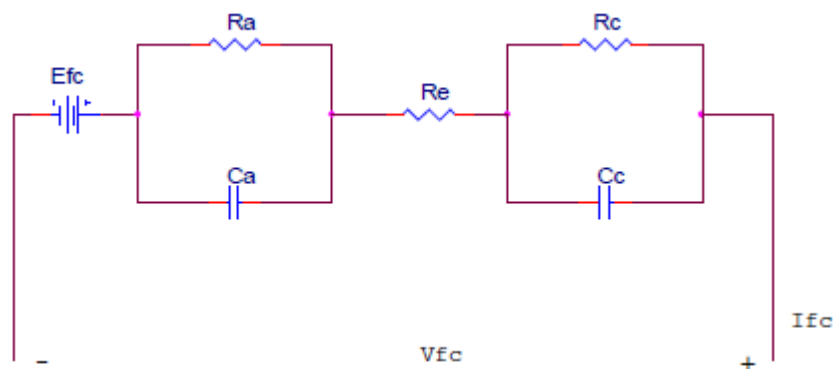
όπου V_A και c εμπειρικές σταθερές που επιλέγονται έτσι ώστε να προσεγγιστεί η χαρακτηριστική του πειράματος.



Διάγραμμα 4.4 Μορφή μεταβολών των τιμών V-I για τυπικές τιμές του μοντέλου Larminie-Dicks [2] .

4.3.2 Μοντέλο Larminie

Το μοντέλο του σχήματος 4.2 δημοσιεύτηκε από τον Larminie το 1994, [14], και παρουσιάζει το ηλεκτρικό ισοδύναμο της κυψέλης καυσίμου, μοντελοποιώντας τα δύο ηλεκτρόδια και τον ηλεκτρολύτη. Κάθε ηλεκτρόδιο αναπαριστάται από έναν πυκνωτή και μία αντίσταση εν παραλλήλω. Ο πυκνωτής αντιπροσωπεύει το φαινόμενο της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας που παρουσιάζεται σε κάθε ηλεκτρόδιο και οι αντιστάσεις R_a , R_c αντιπροσωπεύουν τις απώλειες ενεργοποίησης. Η πηγή τάσεως αποτελεί την τάση ανοικτοκύκλωσης της κυψέλης καυσίμου, δηλαδή την τάση που παρουσιάζει η κυψέλη όταν μεταξύ των ακροδεκτών δεν συνδέεται φορτίο και συνεπώς δεν καταπονείται. Η αντίσταση R_e μοντελοποιεί τον ηλεκτρολύτη και αποτελεί ένδειξη της μη περατότητας του υδρογόνου.



Σχήμα 4.2 Μοντέλο Larminie

Από το κύκλωμα του σχήματος 4.2 μπορούμε να εξάγουμε με εφαρμογή του νόμου ρευμάτων Kirchhoff τις παρακάτω σχέσεις:

$$I_{FC} = I_{Ra} + I_{Ca} \Rightarrow I_{FC} = \frac{V_{Ca}}{R_a} + C_a \frac{dV_{Ca}}{dt} \Rightarrow \frac{dV_{Ca}}{dt} = \frac{1}{C_a} (I_{FC} - \frac{V_{Ca}}{R_a}), \quad 4-8$$

$$I_{FC} = I_{Rc} + I_{Cc} \Rightarrow I_{FC} = \frac{V_{Cc}}{R_c} + C_c \frac{dV_{Cc}}{dt} \Rightarrow \frac{dV_{Cc}}{dt} = \frac{1}{C_c} (I_{FC} - \frac{V_{Cc}}{R_c}), \quad 4-9$$

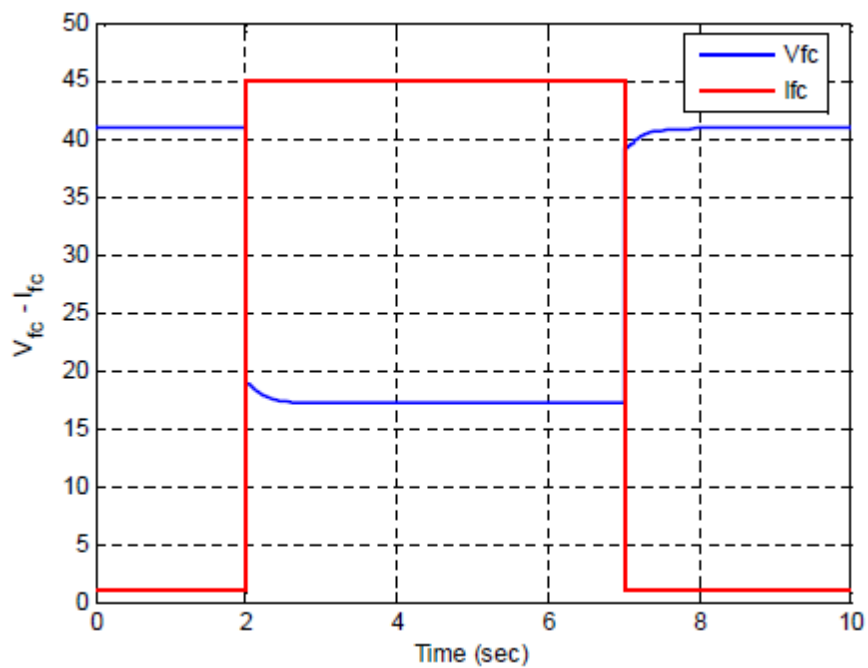
Οι σχέσεις (4-8),(4-9) αποτελούν τις εξισώσεις καταστάσεις του ηλεκτρικού κυκλώματος. Η τάση εξόδου του κυκλώματος της κυψέλης σύμφωνα με το νόμο τάσεων του Kirchhoff ισούται με:

$$V_{FC} = E_{OCV} - (V_{Ca} + V_{Cc} + R_e I_{FC}), \quad 4-10$$

Με $y=V_{Ca} + V_{Cc} + R_e I_{FC}$ είναι η εξίσωση εξόδου. Η εξίσωση κατάστασης του συστήματος είναι η ακόλουθη :

$$\begin{bmatrix} \frac{dV_{Ca}}{dt} \\ \frac{dV_{Cc}}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{C_a R_a} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{C_c R_a} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_{Ca} \\ V_{Cc} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{1}{C_a} \\ \frac{1}{C_c} \end{bmatrix} I_{FC}$$

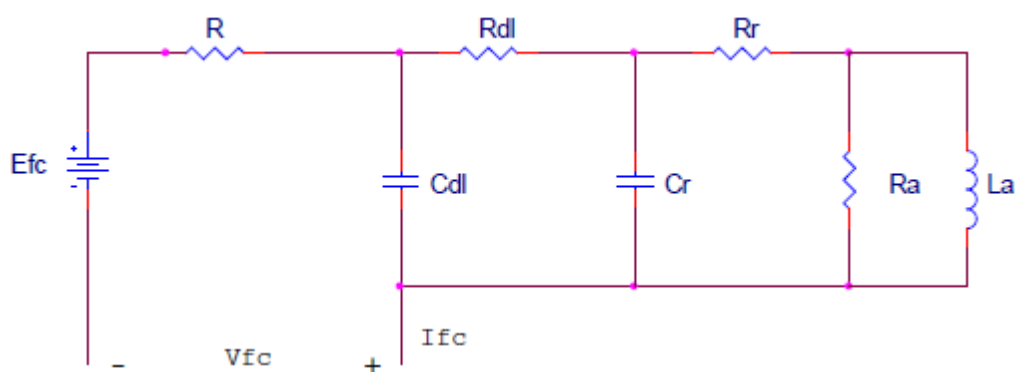
$$y = [1 \quad 1] \begin{bmatrix} V_{Ca} \\ V_{Cc} \end{bmatrix} + R_c I_{FC}$$



Διάγραμμα 4.5 Μορφή μεταβολών των τιμών V-I για τυπικές τιμές του μοντέλου Larminie [2] .

4.3.3 Μοντέλο Wingelaar

Το παραπάνω ισοδύναμο ηλεκτρικό μοντέλο του Wingelaar προέκυψε ύστερα από ηλεκτροχημική φασματοσκόπηση της εμπέδησης. Η μέθοδος αυτή έχει αναδείξει επαγωγική και χωρητική συμπεριφορά της κυψέλης καυσίμου υλοποιώντας ένα τρίτης τάξης ισοδύναμο κύκλωμα. Όπως έχουμε δει και στο προηγούμενο μοντέλο το φαινόμενο της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας που εμφανίζεται στα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου μοντελοποιείται με τη βοήθεια πυκνωτών (CDL, CR) και παράλληλων αντιστάσεων (RDL, RR), εισάγοντας 2 σταθερές χρόνου. Πέραν από το φαινόμενο της διπλοστιβάδας ένας άλλος σημαντικός λόγος που προκαλεί καθυστέρηση στην απόκτηση της μόνιμης κατάστασης, σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, είναι η προσρόφηση του υδρογόνου στην καταλυτική επιφάνεια, εισάγοντας άλλη μία σταθερά χρόνου. Ο λευκόχρυσος που λειτουργεί ως καταλύτης έχει ως σκοπό να επιταχύνει τις αντιδράσεις στην άνοδο και στην κάθοδο της κυψέλης. Καθώς αντιδρά το υδρογόνο στην καταλυτική επιφάνεια τα ηλεκτρόνια που διασπώνται έχουν ως αποτέλεσμα την ακαριαία αύξηση της τάσεως της κυψέλης. Σε αντιδιαστολή, το ρεύμα του συστήματος δεν επηρεάζεται τόσο ακαριαία λόγω της αργής μεταφοράς των πρωτονίων δια μέσου της μεμβράνης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μετάθεση της φάσης μεταξύ τάσεως και ρεύματος και συνεπώς την εμφάνιση μίας ακόμη σταθεράς χρόνου[2] [15].



Σχήμα 4.3 Μοντέλο Wingelaar.

Οι εξισώσεις κατάστασης που προκύπτουν ύστερα από εφαρμογή των νόμων Kirchhoff στο ηλεκτρικό ισοδύναμο του σχήματος 4.3 είναι:

$$\frac{dV_{Cdl}}{dt} = -\frac{1}{C_{DL}R_{DL}}V_{CDL} + \frac{1}{C_{DL}R_{DL}}V_{CR} + \frac{1}{C_{DL}}i_{FC} \quad , \quad 4-11$$

$$\frac{dV_{cdl}}{dt} = -\frac{1}{C_{DL}R_{DL}}V_{CDL} - \frac{1}{C_R} \left(\frac{1}{R_A+R_R} + \frac{1}{R_{DL}} \right) V_{CR} + \frac{1}{C_R} \left(\frac{R_R}{R_A+R_R} - 1 \right) i_{LA} , \quad 4-12$$

$$\frac{dI_{LA}}{dt} = \frac{1}{\left(1+\frac{R_R}{R_A}\right)} V_{CR} - \frac{R_R}{\left(1+\frac{R_R}{R_A}\right)L_A} i_{LA} , \quad 4-13$$

ενώ η τάση της κυψέλης καυσίμου V_{FC} θα ισούται με:

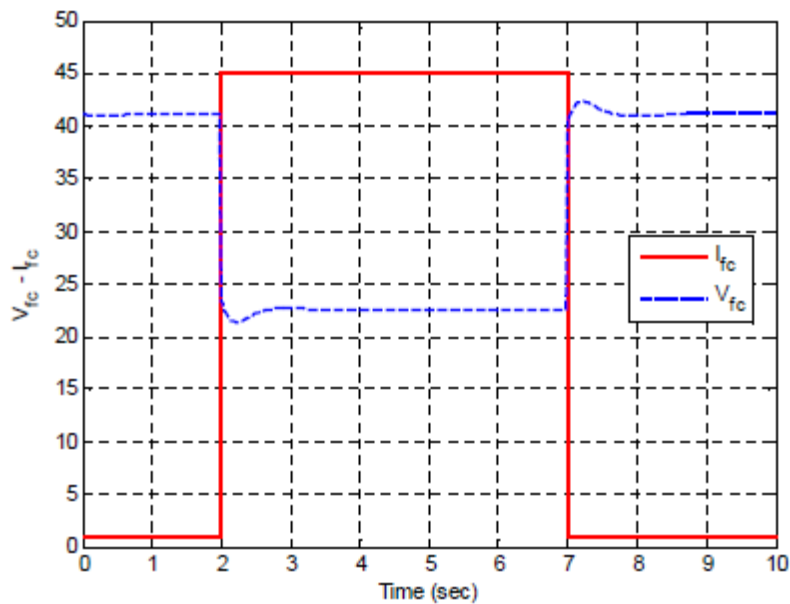
$$V_{FC} = E_{OCV} - (RI_{FC} + V_{CDL}) , \quad 4-14$$

Όπου $y = RI_{FC} + V_{CDL}$

Επομένως το σύνολο των εξισώσεων που περιγράφουν το ηλεκτρικό κύκλωμα σε μητρική μορφή είναι:

$$\begin{bmatrix} \frac{dV_{cdl}}{dt} \\ \frac{dV_{cg}}{dt} \\ \frac{dI_{LA}}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{C_{DL}R_{DL}} & \frac{1}{C_{DL}R_{DL}} & 0 \\ \frac{1}{C_{DL}R_{DL}} & -\frac{1}{C_R} \left(\frac{1}{R_A+R_R} + \frac{1}{R_{DL}} \right) & \frac{1}{C_R} \left(\frac{R_R}{R_A+R_R} - 1 \right) \\ 0 & \frac{1}{\left(1+\frac{R_R}{R_A}\right)} & -\frac{R_R}{\left(1+\frac{R_R}{R_A}\right)L_A} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_{CR} \\ V_{CG} \\ i_{LA} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{1}{C_{DL}} \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} I_{FC}$$

$$y = [1 \quad 0 \quad 0] \begin{bmatrix} V_{CR} \\ V_{CG} \\ i_{LA} \end{bmatrix} + RI_{FC}$$



Διάγραμμα 4.6 Μορφή μεταβολών των τιμών V-I για τυπικές τιμές του μοντέλου Wingelaar [2].

4.3.4 Αξιολόγηση των ισοδύναμων μοντέλων

Η επιλογή του κατάλληλου ισοδύναμου ηλεκτρικού μοντέλου πρέπει να στηρίζεται στην ελαχιστοποίηση του σφάλματος μεταξύ του μοντέλου προσομοίωσης και της δυναμικής απόκρισης της κυψέλης καυσίμου (εφόσον προσαρμοστούν οι τιμές των παραμέτρων κατάλληλα). Ένα δεύτερο κριτήριο, είναι η απλότητα των ηλεκτρικών παραμέτρων και η ευκολία στην παραμετροποίηση του αντίστοιχου μοντέλου.

Τα μοντέλα που παρουσιάστηκαν στις προηγούμενες ενότητες παρουσιάζουν γραμμική χαρακτηριστική τάση-ρεύματος. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η πτώσεις τάσεως που παρουσιάζονται στα διάφορα κυκλώματα έχουν γραμμική εξάρτηση από τα αντίστοιχα ρεύματα. Η εισαγωγή της μεταβαλλόμενης αντίστασης και η αντίστοιχη σχέση της τάσεως και του ρεύματος (σχέση 4-7) προσδίδουν στα αντίστοιχα κυκλώματα τη δυνατότητα της προσομοίωσης της απότομης πτώσης της τάσεως που παρουσιάζεται στις κυψέλες καυσίμου για αρχικά ρεύματα (απώλειες ενεργοποίησης).

Το μοντέλο του Larminie-Dicks [1] που παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο 4.3.1 μπορεί να βρεθεί σε πολλά βιβλία και σε δημοσιεύσεις. Η βασική ιδέα είναι ότι η πτώση τάσεως που οφείλεται στις ωμικές απώλειες γίνεται ακαριαία με τις μεταβολές του ρεύματος, ενώ η πτώση τάσεως που οφείλεται στις πολώσεις ενεργοποίησης και συγκέντρωσης εμφανίζει καθυστέρηση. Το μοντέλο αυτό

μπορεί να εφαρμοστεί σε περιπτώσεις που η κυψέλη λειτουργεί στη γραμμική περιοχή. Για να μπορέσει το μοντέλο αυτό να προσομοιώσει την αρχική απότομη πτώση τάσεως έχει εισαχθεί μία μεταβαλλόμενη αντίσταση, η οποία μειώνεται εκθετικά.

Στη συνέχεια παρουσιάστηκαν τα μοντέλα Larminie και Wingelaar. Η αύξηση των παραμέτρων των αντίστοιχων μοντέλων, αν και εισάγουν ξεχωριστές μεταβλητές για τις απώλειες στην κάθοδο και στην άνοδο και συνεπώς προσεγγίζουν την πραγματική κυψέλη πληρέστερα, είναι δύσκολο να προσδιοριστούν με σαφήνεια. Ταυτόχρονα αυξάνουν την πολυπλοκότητα και απαιτούν τη χρήση εξειδικευμένων μεθόδων για την παραμετροποίηση των τιμών των ισοδύναμων ηλεκτρικών μοντέλων. Το μοντέλο του Wingelaar εισάγει και ένα πηνίο με σκοπό να μοντελοποιήσει την ακαριαία μεταβολή της τάσεως καθώς μεταβάλλεται το ρεύμα της κυψέλης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η μεταβολή του ρεύματος όταν η πειραματική κυψέλη από την κατάσταση ανοικτού κυκλώματος ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις πλήρους φορτίου. Στην περίπτωση αυτή η αντλία του αέρα πρέπει να ανταποκριθεί σε αυτήν τη μεταβολή του ρεύματος και επομένως να αύξησει τη ροή του. Ο χρόνος που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί η μεταβολή αυτή είναι περίπου 0,5 δευτερόλεπτα. Η προσωρινή έλλειψη του αέρα, που είναι το αντιδρών, οδηγεί την κυψέλη σε αυτήν τη μικρή πτώση τάσεως.

Ανακεφαλαιώνοντας, η επιλογή του κατάλληλου ισοδύναμου κυκλώματος πρέπει να χαρακτηρίζεται από απλότητα και αξιοπιστία. Η εύκολη προσαρμογή των παραμέτρων ενός μοντέλου για μία πειραματική διάταξη πρέπει να είναι ο πρωταρχικός παράγοντας επιλογής αντίστοιχου ισοδύναμου μοντέλου. Η άμεση προσαρμογή όμως των παραμέτρων του κυκλώματος, όπως είναι φυσικό, πρέπει να συνοδεύεται και από ένα ανεκτικό επίπεδο του σφάλματος μεταξύ προσομοίωσης και πειραματικών αποτελεσμάτων. Παρατηρώντας τις χαρακτηριστικές τάση-χρόνου και ρεύμα-χρόνου που καταγράφηκαν για την υπό δοκιμή κυψέλη το μοντέλο Wingelaar είναι ακατάλληλο καθώς στην υπό δοκιμή κυψέλη δεν έχουμε προσαρμογή της αντλίας αέρα, ανάλογα με το ρεύμα, αλλά αυτή δουλεύει σε σταθερό ρυθμό και είναι υπεύθυνη και για την ψύξη του συστήματος(αναλυτικότερα παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη στο κεφάλαιο 5). Το μοντέλο Larminie φαίνεται ικανοποιητικό, αλλά για χάριν απλότητας θα ξεκινήσουμε την προσομοίωση με το μοντέλο Larminie –Dicks και αν τα αποτελέσματα αυτού δεν κριθούν ικανοποιητικά θα προχωρήσουμε και στην μελέτη του Larminie.

4.4 Θερμικό μοντέλο της Κυψέλης Καυσίμου

4.4.1 Θερμικά φαινόμενα

Με τον όρο μετάδοση θερμότητας εννοούμε ενέργεια που μεταφέρεται λόγω θερμοκρασιακής διαφοράς. Τα κύρια αντικείμενα της μετάδοσης θερμότητας αφορούν στους τρόπους με τους οποίους μεταφέρεται η θερμότητα και στους ρυθμούς με τους οποίους πραγματοποιείται η μεταφορά αυτή. Συμπληρώνει δηλαδή τη θερμοδυναμική η οποία, όπως είναι γνωστό, ασχολείται με τις τελικές καταστάσεις των διαδικασιών κατά τις οποίες έχουμε αλληλεπίδραση ενός συστήματος με το περιβάλλον -κατά την αλληλεπίδραση αυτή πραγματοποιείται η μεταφορά ενέργειας- χωρίς όμως να παρέχει καμία πληροφορία τόσο για τον τρόπο (μηχανισμό) της αλληλεπίδρασης όσο και για τους ρυθμούς μεταφοράς της ενέργειας.

Οι μηχανισμοί με τους οποίους μεταδίδεται η θερμότητα είναι οι εξής[16]:

- Αγωγή: είναι ο μηχανισμός με τον οποίο η θερμότητα διαχέεται σ' ένα στερεό ή σε ακίνητο ρευστό, όταν στο μέσο υπάρχει θερμοκρασιακή κλίση.
- Συναγωγή: είναι η μετάδοση θερμότητας που πραγματοποιείται μεταξύ μιας επιφάνειας και ενός κινούμενου ρευστού σε επαφή με την επιφάνεια, όταν αυτά βρίσκονται σε διαφορετική θερμοκρασία.
- Ακτινοβολία: είναι ο μηχανισμός μετάδοσης θερμότητας από ένα σώμα σε ένα άλλο μέσω ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων

4.4.1.1 Αγωγή

Στην αγωγή έχουμε μεταφορά ενέργειας από σωματίδια μεγαλύτερης ενέργειας, σε σωματίδια χαμηλότερης ενέργειας ενός υλικού, λόγω αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σωματιδίων.

Όταν δύο σώματα, ή σωματίδια, με διαφορετικές θερμοκρασίες έλθουν σε άμεση επαφή, πραγματοποιείται μετάδοση θερμότητας από το θερμότερο προς το ψυχρότερο. Η θερμοκρασία είναι μέτρο της κινητικής ενέργειας της τυχαίας κίνησης των μορίων ενός σώματος. Αύξηση της θερμοκρασίας σημαίνει αύξηση της κινητικής ενέργειας. Τα μόρια περιοχής μεγάλης θερμοκρασίας συγκρούονται με τα γειτονικά τους, μικρότερης θερμοκρασίας και μεταφέρουν σε αυτά ένα μέρος της κινητικής τους ενέργειας. Ο μηχανισμός αυτός μετάδοσης ενέργειας ονομάζεται αγωγή θερμότητας. Αποτελεί το μηχανισμό μετάδοσης θερμότητας στα στερεά σώματα. Στα μέταλλα συμβάλλουν στην αγωγή θερμότητας και τα ελεύθερα ηλεκτρόνια.

Μαθηματικά η μετάδοση θερμότητας με αγωγή περιγράφεται από τον εμπειρικό νόμο του Fourier σύμφωνα με τον οποίο :

Η πυκνότητα θερμοροής, q'' [W/m²], που οφείλεται στην αγωγή θερμότητας είναι ανάλογη και αντιθέτου πρόσημου προς την κλίση της θερμοκρασίας. Αν λ ο συντελεστής αναλογίας, τότε για μονοδιάστατο πρόβλημα

$$q'' = -\lambda \frac{dT}{dx}, \quad 4.15$$

Η σταθερά αναλογίας λ , ονομάζεται συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας, έχει διαστάσεις W/m.K και είναι χαρακτηριστικό του υλικού.

4.4.1.2 Συναγωγή

Η μετάδοση θερμότητας με συναγωγή είναι σύνθεση δύο μηχανισμών. Εκτός από τη μεταφορά ενέργειας με αγωγή μεταξύ των μορίων έχουμε και μεταφορά ενέργειας λόγω της μακροσκοπικής κίνησης του ρευστού.

Ανάλογα με τη ροή του ρευστού, η συναγωγή διακρίνεται σε :

- εξαναγκασμένη συναγωγή, αν η ροή προκαλείται από εξωτερικά μέσα (πχ ανεμιστήρες, αντλίες, κλπ)

- ελεύθερη (ή φυσική) συναγωγή, όταν η ροή προκαλείται από τις δυνάμεις άνωσης που οφείλονται στις διαφορετικές πυκνότητες λόγω των θερμοκρασιακών διαφορών στο ρευστό και

- συνδυασμένη συναγωγή, όταν συνυπάρχουν και οι δύο προηγούμενες μορφές. Αυτό συμβαίνει όταν η ταχύτητα του ρευστού, λόγω της εξαναγκασμένης κυκλοφορίας, είναι μικρή ενώ οι δυνάμεις της άνωσης είναι μεγάλες.

Ανεξάρτητα από τον τύπο της συναγωγής, αυτή περιγράφεται μαθηματικά από το νόμο ψύξης του Newton :

$$q'' = h(T_s - T_\infty), \quad 4-16$$

Η πυκνότητα θερμοροής q'' δηλαδή, είναι ανάλογη της διαφοράς θερμοκρασιών επιφανείας T_s και ρευστού T_∞ . Ο συντελεστής αναλογίας ονομάζεται συντελεστής συναγωγής και έχει διαστάσεις W/m².K. Ο συντελεστής αυτός εμπεριέχει όλες τις παραμέτρους που επηρεάζουν τη συναγωγή.

4.4.1.3 Ακτινοβολία

Όλα τα σώματα σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία του απολύτου μηδενός (0 K) εκπέμπουν ενέργεια υπό μορφή ακτινοβολίας. Η ενέργεια που ακτινοβολείται μπορεί να θεωρηθεί ότι μεταφέρεται με

ηλεκτρομαγνητικά κύματα, σύμφωνα με την κλασσική ηλεκτρομαγνητική θεωρία, ή από φωτόνια (φορείς μεταφοράς ενέργειας) σύμφωνα με την κβαντομηχανική. Συνήθως για την εξήγηση των φαινομένων της ακτινοβολίας ακολουθείται η ηλεκτρομαγνητική θεωρία. Η ένταση της ροής ενέργειας που εκπέμπεται εξαρτάται από τη θερμοκρασία του σώματος και τη φύση της επιφάνειάς του. Σε αντίθεση με την αγωγή και την συναγωγή όπου για τη μεταφορά της ενέργειας απαιτείται η ύπαρξη μέσου, στην ακτινοβολία κάτι τέτοιο δεν απαιτείται. Στο κενό μάλιστα η ακτινοβολία μεταφέρεται πιο αποτελεσματικά .

Επειδή όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως η κυψέλες ανταλλαγής πρωτονίων λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες, μπορούμε χωρίς σφάλμα να αγνοήσουμε εντελώς τη μεταφορά θερμότητας με ακτινοβολία.

4.4.2 Θερμική αγωγιμότητα

Ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας είναι μια ένδειξη του ρυθμού μεταφοράς ενέργειας με τη διαδικασία της διάχυσης. Είναι ιδιότητα του υλικού που εξαρτάται από τη φυσική του δομή - μοριακή και ατομική, την πίεση και τη θερμοκρασία. Επειδή τα περισσότερα υλικά (αν και όχι όλα) είναι ομογενή και θεωρούνται ισότροπα, συνήθως δεν λαμβάνεται υπ' όψη η εξάρτηση του λ από τη θέση και τη διεύθυνση.

Ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας μεταβάλλεται σχεδόν πάντα με τη θερμοκρασία (βλ. Σχήμα. 4.4). Αυξάνεται πάντα με την αύξηση της θερμοκρασίας στα αέρια σε χαμηλές πιέσεις αλλά μπορεί να αυξάνεται ή να μειώνεται στα στερεά και τα υγρά. Συνήθως δεχόμαστε γραμμική εξάρτηση του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία, οπότε γράφουμε:

$$\lambda = \lambda_0 (1+b\Delta T) , \quad 4.17$$

όπου:

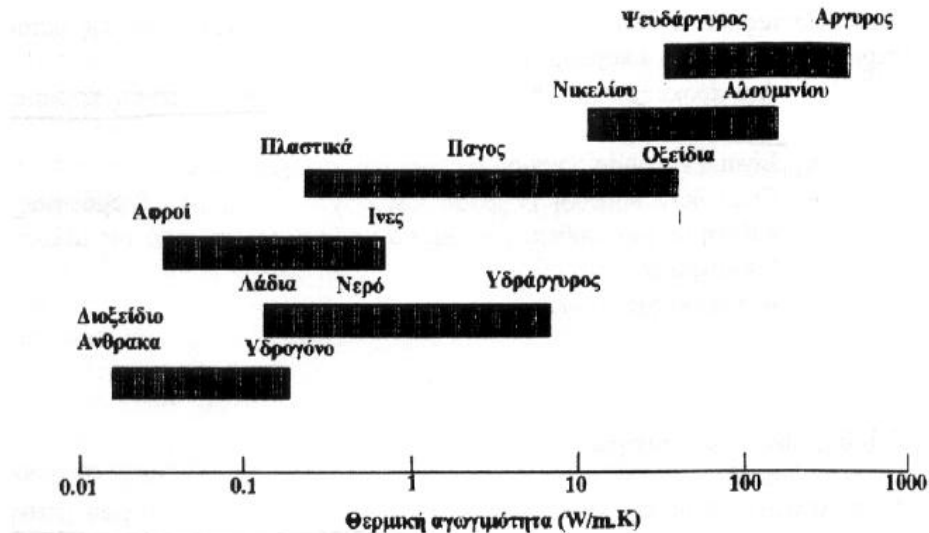
λ : ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας στη θερμοκρασία αναφοράς T_0 (0 ή 20°C)

b : σταθερά η οποία προσδιορίζεται πειραματικά.

ΔT : η διαφορά θερμοκρασίας $T - T_0$

Το πρόβλημα συνήθως είναι αν μπορεί ο λ να θεωρηθεί σταθερός στο εύρος της θερμοκρασιακής μεταβολής στο οποίο πραγματοποιείται κάποια διαδικασία. Αν αυτό δεν είναι μεγάλο, τότε ο λ θεωρείται σταθερός, πρακτικά δηλαδή ανεξάρτητος της θερμοκρασίας. Πχ αυτό ισχύει για το σίδηρο για μεταβολή θερμοκρασίας (βλ. Σχήμα 4.4) όχι όμως για μεταβολή από -100° ως 700 °C. Όταν το ΔT είναι μεγάλο, τότε για το λ παίρνουμε την τιμή που αντιστοιχεί στο αριθμητικό μέσο των ακραίων θερμοκρασιών.

Το εύρος μεταβολής του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας λ για διάφορες κατηγορίες υλικών φαίνεται στο Σχήμα. 4.4. Όπως φαίνεται γενικά, τα μέταλλα έχουν μεγαλύτερο λ από τα υγρά και αυτά με τη σειρά τους από τα αέρια.



Σχήμα 4.4 Εύρος μεταβολής του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας για διάφορες κατηγορίες υλικών σε κανονικές θερμοκρασίες και πίεση [16].

4.4.3 Θερμοχωρητικότητα

Η θερμοχωρητικότητα του υλικού C (kJ/K) εκφράζει την ποσότητα της θερμότητας που απορροφάται ή αποδίδεται στο χώρο με αποτέλεσμα την αυξομείωση της θερμοκρασίας του υλικού κατά ένα βαθμό ΚΚέλσιου, αντιστοίχως.

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta K}, \quad 4-18$$

Όπου C : Η θερμοχωρητικότητα του υλικού C (kJ/K)

ΔQ: αναρροφούμενη ή αποδιδόμενη Θερμική ενέργεια.

ΔK: μεταβολή της θερμοκρασίας του σώματος.

Η θερμοχωρητικότητα του υλικού εξαρτάται από τη μάζα του υλικού και από το είδος του υλικού.

| Υλικό | Θερμοχωρητικότητα (J/g.K) |
|--------|---------------------------|
| Σίδηρο | 0.450 |

| | |
|----------|--------|
| Υδρογόνο | 14.3 |
| Γραφίτης | 0.710 |
| Νερό | 4.1813 |

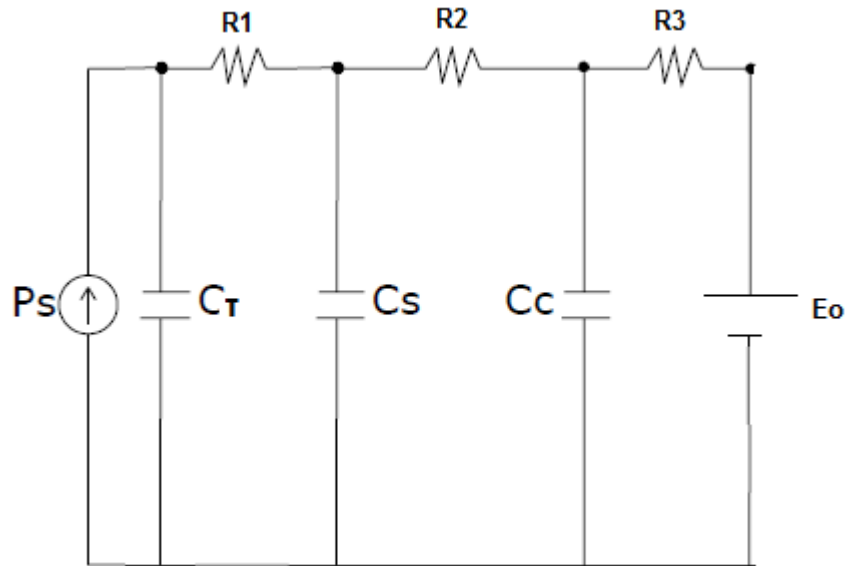
Πίνακας 4.1 θερμοχωρητικότητα διάφορων υλικών.

4.4.4 Μοντέλο συγκεντρωμένων παραμέτρων

Τα μοντέλα συγκεντρωμένων παραμέτρων, δημιουργήθηκαν προκειμένου να μπορέσουμε να αναλύσουμε με όσο το δυνατό ολοκληρωμένο και ταυτόχρονα απλό τρόπο σύνθετα συστήματα, στη μορφή ηλεκτρικών κυκλωμάτων. Είναι ένα σημαντικό εργαλείο, για την επίλυση εξισώσεων τελικής κατάστασης που περιγράφουν το υπό εξέταση θερμικό μοντέλο. Χρησιμοποιούνται διαγράμματα θερμοκρασίας-χρόνου, προκειμένου να αποτιμηθούν οι απώλειες σε διάφορα μέρη της μηχανής. Χρησιμοποιώντας αυτές τις απώλειες, σαν εισόδους, για τα μοντέλα των συγκεντρωμένων παραμέτρων, πιο ακριβείς θερμικές αναλύσεις μπορούν να επιτευχθούν. Η αξιοπιστία και η ορθότητα των προτεινόμενων μεθόδων, ελέγχονται από τα αποτελέσματα που έχουν εξαχθεί από πειράματα.

Η μέθοδος των συγκεντρωμένων παραμέτρων πρωτοεμφανίστηκε για να μελετήσει τη μόνιμη κατάσταση του πυρήνα του στάτη μεγάλων γεννητριών-τουρμπίνας των Argon και Chari. Ωστόσο, η δουλειά τους περιορίζεται στα σημεία του στάτη όπου είναι κοντύτερα στο κέντρο από ότι στα άκρα και δεν υπολογίζουν την επιρροή από τη θερμότητα που πηγάζει από το πηνίο του στάτη. Το 1980 ο Argon, σχεδίασε μοντέλο συγκεντρωμένων παραμέτρων τοξοειδούς σχήματος, προκειμένου να εξηγήσει τη μεταφορά της θερμότητας στο δρομέα μεγάλων γεννητριών τουρμπίνας.

Στο σχήμα 4.5 παρουσιάζεται το πρόβλημα μιας κυψέλης καυσίμου.



Σχήμα 4.5 Μοντέλο συγκεντρωμένων παραμέτρων για μία κυψέλη καυσίμου.

P_s : Συνολικές θερμικές απώλειες κυψέλης καυσίμου.

R_1 : Θερμική αντίσταση Μembrάνης- Γραφίτη σε επαφή με την μεμβράνη.

R_2 : Θερμική αντίσταση μεταξύ Γραφίτη σε επαφή με την μεμβράνη-Γραφίτη σε επαφή με τον αέρα.

R_3 : Θερμική αντίσταση Γραφίτη-Αέρα.

E_o : Θερμοκρασία περιβάλλοντος.

C_s : Θερμοχωρητικότητα Γραφίτη.

C_c : Θερμοχωρητικότητα Ηλεκτροδίων.

C_τ : Θερμοχωρητικότητα Μembrάνης.

Οι εξισώσεις του μοντέλου που προκύπτουν απο την εφαρμογή των νόμων τάσεων και ρευμάτων Kirchhoff είναι οι ακόλουθοι

$$P_s = C_\tau \frac{dV_\tau}{dt} + C_s \frac{dV_s}{dt} + C_c \frac{dV_c}{dt} + \frac{V_c - E_o}{R_3}$$

$$C_\tau \frac{dV_\tau}{dt} - \left(C_s \frac{dV_s}{dt} + C_c \frac{dV_c}{dt} + \frac{V_c - E_o}{R_3} \right) * R_1 - C_s \frac{dV_s}{dt} = 0$$

$$V_{Cs} - \left(C_c \frac{dV_c}{dt} + \frac{V_c - E_o}{R_3} \right) * R_2 - C_c \frac{dV_c}{dt} = 0$$

4.5 Μοντέλο συντελεστή απόδοσης – Κατανάλωσης Υδρογόνου

Στο κεφάλαιο 3.7 έγινε ο υπολογισμός του συντελεστή απόδοσης μιας κυψέλης καυσίμου όπου τα αντιδρώντα και τα προϊόντα είναι σε αέρια μορφή και από τη σχέση 3-22 προκύπτει ότι :

$$\eta_{th(HHV)} = \frac{V_{fc}}{1.25}$$

Μία συστοιχία αποτελούμενη από K κυψέλες θα έχει συντελεστή απόδοσης

$$\eta_{th(HHV)} = \frac{V_{stack}}{K*1.25} , \quad 4-19$$

Γνωρίζοντας το ρεύμα που διαρρέει την κυψέλη η ηλεκτρική ιχύς που αποδίδει η κυψέλη είναι $P_{out} = V_{stack} * I_{stack}$

Από τον ορισμό του συντελεστή απόδοσης:

$$\eta_{th(HHV)} = \frac{P_{out}}{P_{total}} \Rightarrow P_{total} = \frac{V_{stack} * I_{stack}}{\frac{V_{stack}}{K*1.25}} = I_{stack} * K * 1.25 , \quad 4-20$$

Η κατανάλωση σε υδρογόνο μετράται σε κανονικά λίτρα υδρογόνου ανα λεπτό (nominal Lt H₂) / min.

Ένα κιλό (kg) H₂ περιέχει 119.930 KJoules/Kg Θερμοδογόνο δύναμη [17], ενώ Ένα κανονικοποιημένο λίτρο αέριου υδρογόνου ζυγίζει 0,0899*10⁻³ Kg [18].

$$\text{Συνεπώς } 1 \text{ Lt/min} = ((0,0899*10^{-3}) * 119930 * 10^3) / 60 \text{ Watt.}$$

Κάνοντας τους υπολογισμούς, ροή υδρογόνου ενός λίτρου ανά λεπτό ισοδυναμεί με ισχύ 179.69 Watt.

Άρα

$$H_2 \text{ flow} = I_{stack} * K * 1.25 * 179.69 , \quad 4-21$$

4.6 Μοντελοποίηση κυψέλης καυσίμου σε περιβάλλον Matlab – Simulink.

Στο κεφάλαιο 4.3.1 παρουσιάστηκαν οι εξισώσεις που περιγράφουν την ηλεκτρική συμπεριφορά μιας κυψέλης καυσίμου. Στο κεφάλαιο 4.4.6 προτάθηκε ένα μοντέλο συγκεντρωμένων παραμέτρων για την περιγραφή της μεταβολής της θερμοκρασίας που συμβαίνει σε μια κυψέλη καυσίμου και τέλος στο κεφάλαιο 4.5 προτάθηκαν κάποιες σχέσεις που συνδέουν τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά μιας κυψέλης τόσο με τον συντελεστή απόδοσης, όσο και με την κατανάλωση του υδρογόνου που αυτή έχει.

Στο παρόν κεφάλαιο επιχειρείται η ενοποίηση όλων των παραπάνω επιμέρους μοντέλων σε ένα ενιαίο, το οποίο θα έχει σαν είσοδο το ρεύμα που διαρρέει την κυψέλη και θα εκτιμά την τάση της κυψέλης, τη θερμοκρασία της, τον συντελεστή απόδοσης, και την κατανάλωση σε υδρογόνο.

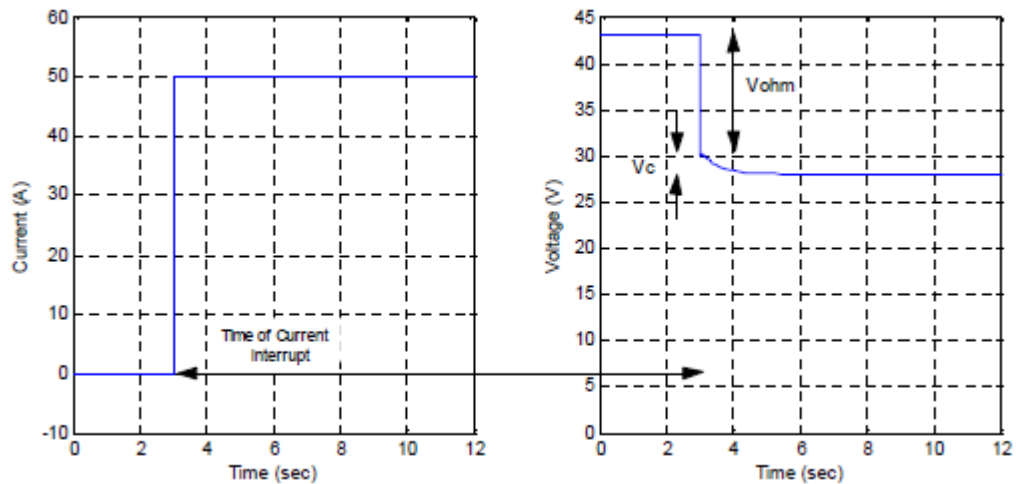
Η παραμετροποίηση έγινε για την κυψέλη Ballard Mark1020 ACS™ ονομαστικής ισχύος 500 watt.

4.6.1 Μέθοδος διακοπής ρεύματος (Current Interrupt Method)

Η μέθοδος διακοπής ρεύματος είναι μία απλή μέθοδος που επιτρέπει τον προσδιορισμό της εσωτερικής αντίστασης μίας κυψέλης καυσίμου. Χρησιμοποιώντας ένα μεταβαλλόμενο φορτίο το ρεύμα μεταβάλλεται ακαριαία με την εναλλαγή του φορτίου. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στο γεγονός ότι οι ωμικές απώλειες εξασθενούν πολύ γρηγορότερα από τις υπόλοιπες ηλεκτροχημικές απώλειες. Χρησιμοποιώντας έναν παλμογράφο και ένα μεταβαλλόμενο φορτίο η μέθοδος διακοπής ρεύματος αποτελεί μία εύκολη και άμεση υλοποιήσιμη μέθοδος προσδιορισμού του ηλεκτρικού ισοδύναμου κυκλώματος μίας κυψέλης καυσίμου.

Έστω ότι μία κυψέλη καυσίμου διαρρέεται από ρεύμα και προκαλεί πτώση τάσεως τέτοια ώστε να μπορούν να αμεληθούν οι απώλειες διάχυσης. Σε αυτήν την περίπτωση οι ωμικές απώλειες και οι απώλειες ενεργοποίησης θα συντελέσουν στην πτώση τάσεως της κυψέλης. Υπό αυτές τις συνθήκες, αν διακοπεί το ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα, οι πυκνωτές θα ενεργήσουν και θα αρχίσουν να φορτίζονται ενώ οι τάση της κυψέλης θα προσεγγίζει την τιμή της μόνιμης κατάστασης της [2] [19]. Η παρακάτω ανάλυση απευθύνεται στο κυκλωματικό μοντέλο του Larminie-Dicks. Οι ωμικές απώλειες τη στιγμή που διακόπτεται το ρεύμα (πρόκειται για αύξηση ή μείωση του ρεύματος) θα μηδενιστούν άμεσα και θα παρουσιαστεί απότομη αύξηση ή μείωση της τάσεως

αντίστοιχα (βλ σχήμα 4.6). Στη συνέχεια η τάση θα αυξηθεί (ή θα μειωθεί) με αργό ρυθμό λόγω της εκφόρτισης (φόρτισης) του πυκνωτή που μοντελοποιεί το φαινόμενο της διπλοστιβάδας ($\tau=RC$). Το σχήμα 5.6 παρουσιάζει τη μέθοδο στην περίπτωση που έχουμε αύξηση του ρεύματος φορτίου.



Σχήμα 4.6 Μέθοδος διακοπής ρεύματος.

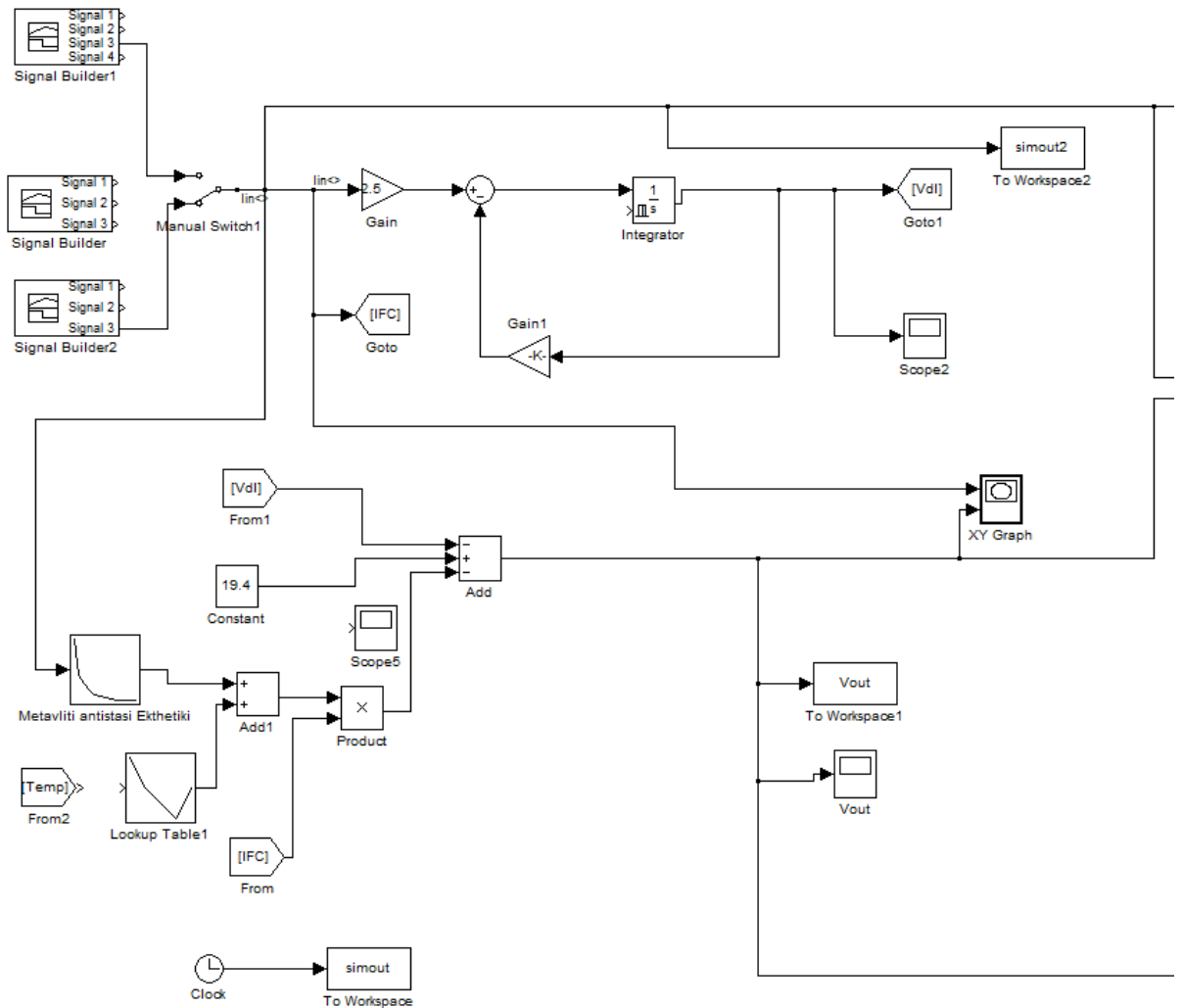
Εφαρμόζοντας την παραπάνω μέθοδο στην κυψέλη της Ballard προέκυψαν οι τιμές του πίνακα 4.2 για τα ηλεκτρικά στοιχεία του μοντέλου:

| Μεγεθος | Τιμή |
|-----------|-----------|
| V_{OCD} | 19.4 Volt |
| R_p | 0.15 Ohm |
| R_{ohm} | 0.14 Ohm |
| C_{dl} | 0.4 F |

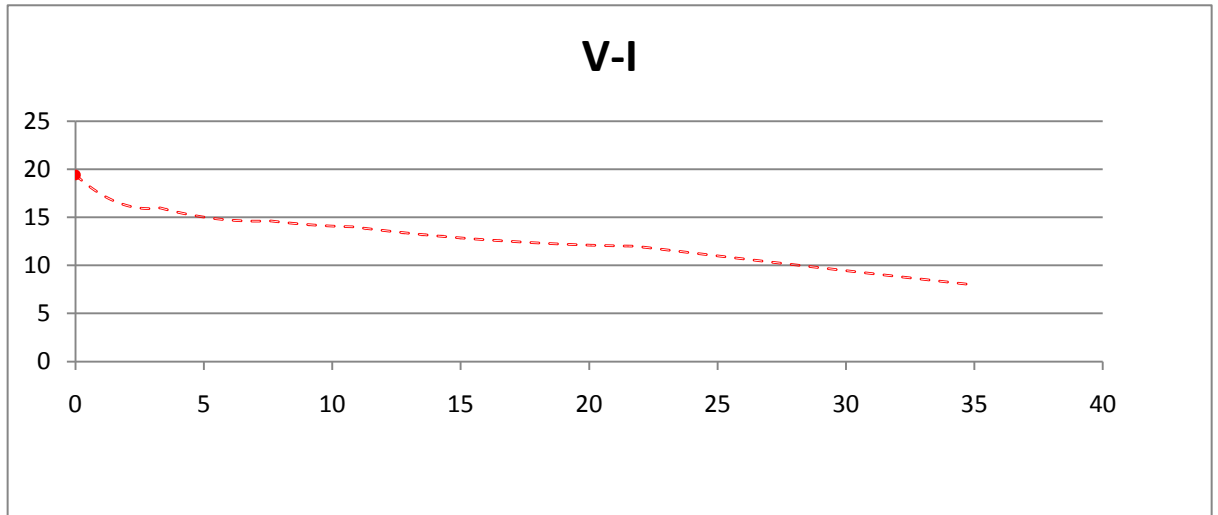
Πίνακας 4.2 Τιμές των ηλεκτρικών στοιχείων του μοντέλου Larminie-Dicks.

4.6.2 Υλοποίηση του μοντέλου Larminie Dicks σε Simulink

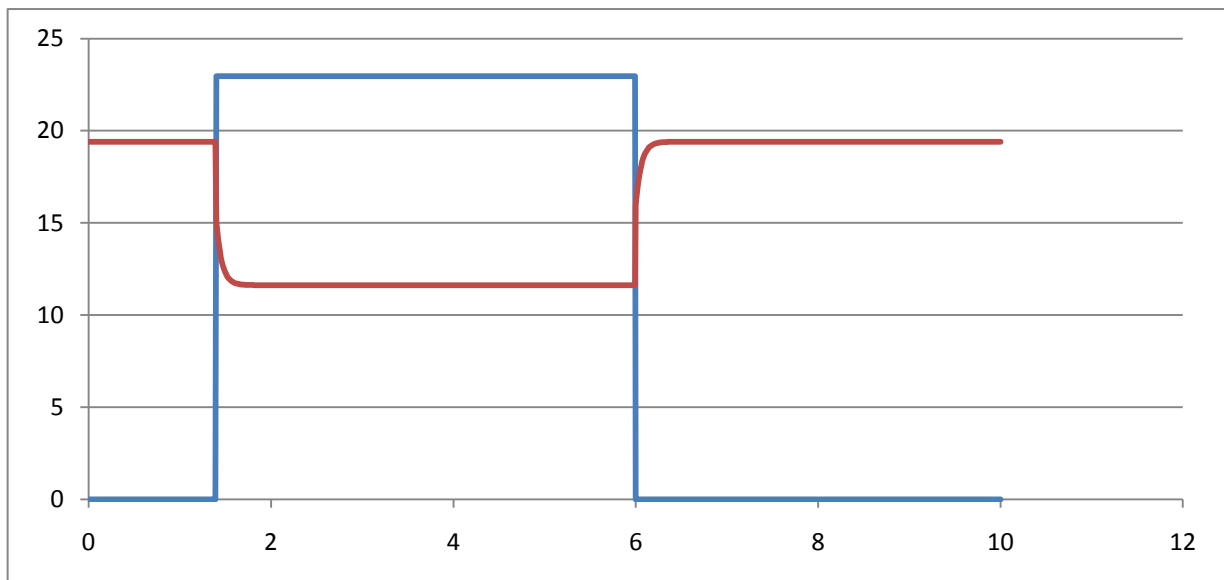
Στο σχήμα 4.7 φαίνεται αναλυτικά η υλοποίηση των εξισώσεων 4-5 , 4-6 που προέκυψαν στο κεφάλαιο 4.3.1.



Σχήμα 4.7 Προσομοίωση μοντέλου Larminie-Dicks σε περιβάλλον Matlab-Simulink.



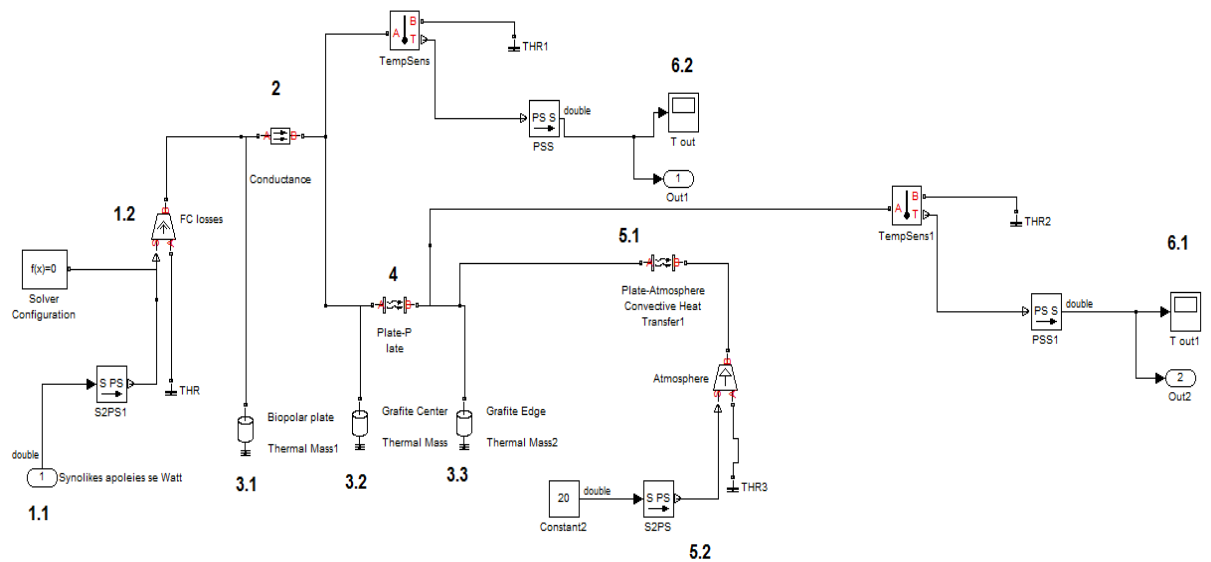
Διάγραμμα 4.7 Χαρακτηριστική Τάση-Ρεύμα που προκύπτει από το μοντέλο Lariminie – Dicks.



Διάγραμμα 4.8 Δυναμική μεταβολή από $I=0$ σε $I=24.4$ Αμπερ.

4.6.3 Υλοποίηση του Θερμικού μοντέλου σε Matlab-Simulink

Ο προσδιορισμός των παραμέτρων του μοντέλου όπως αυτό περιγράφεται στο κεφάλαιο 4.4.6 είναι αρκετά επίπονος. Αντ' αυτού χρησιμοποιήθηκαν στοιχεία του Simulink τα οποία περιγράφουν πηγές θερμότητας, θερμοχωρητικότητες και θερμικές αντιστάσεις. Η συνδεσμολογία του μοντέλου παρέμεινε όπως αυτή παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο 4.4.6 και φαίνεται στο σχήμα 4.8.



Σχήμα 4.8 Προσομοίωση θερμικού μοντέλου σε περιβάλλον Matlab-Simulink.

Σε αυτό το σημείο κρίνεται απαραίτητο η επεξήγηση του κάθε στοιχείου καθώς και ο προσδιορισμός των παραμέτρων που έχουμε εισάγει στο πρόγραμμα.

1.1 Πρόκειται για την σύνδεση του θερμικού μοντέλου με το υπόλοιπο. Σαν είσοδο δέχεται την ισχύ των θερμικών απωλειών όπως αυτές προσδιορίζονται στο κεφάλαιο 4.5 και υπολογίζονται στο κεφάλαιο 4.6.3.

1.2 Πρόκειται για μία ιδανική πηγή θερμότητας η οποία παρέχει ενέργεια στο σύστημα ανεξαρτήτως της θερμοκρασίας του.

2 Θερμική αντίσταση μεταξύ των Μεμβρανών πρωτονίων και των πλακών γραφίτη. Θεωρούμε ότι η επιφάνεια επαφής είναι της τάξης των $20 \times 2 \times 7.5 = 250 \text{ cm}^2$. Η επιφάνεια επαφής είναι τόσο μικρή καθώς ο

κατασκευαστής επιδιώκει να μην ακουμπά η μεμβράνη στον γραφίτη για να μεγιστοποιήσει την επιφάνεια αντίδρασης με το υδρογόνο και το οξυγόνο. Για τον συντελεστή μεταφοράς θερμότητας επιλέξαμε μία τυπική τιμή ($4000 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$) [20] ώστε να πετύχουμε συμφωνία μεταξύ προσομοιωμένων και πειραματικών τιμών καθώς αγνοούμε την ακριβή σύσταση του υλικού των Μεμβρανών.

3.1 Θερμοχωρητικότητα των μεμβρανών. Για τη θερμοχωρητικότητα των μεμβρανών επιλέξαμε μία τιμή κοντά σε αυτή του λευκόχρυσου ($0.135 \text{ J}/\text{g}\cdot\text{K}$) [20] ενώ η μάζα τους εκτιμήθηκε στα 200 gr

3.2 Θερμοχωρητικότητα του γραφίτη που είναι σε επαφή με τις μεμβράνες. Μάζα : 3 Kg , Συντελεστής Θερμοχωρητικότητας : ($0.790 \text{ J}/\text{g}\cdot\text{K}$). [20]

3.3 Θερμοχωρητικότητα του γραφίτη που είναι σε επαφή με τον αέρα. Μάζα : 3 Kg , Συντελεστής Θερμοχωρητικότητας : ($0.790 \text{ J}/\text{g}\cdot\text{K}$).[20]

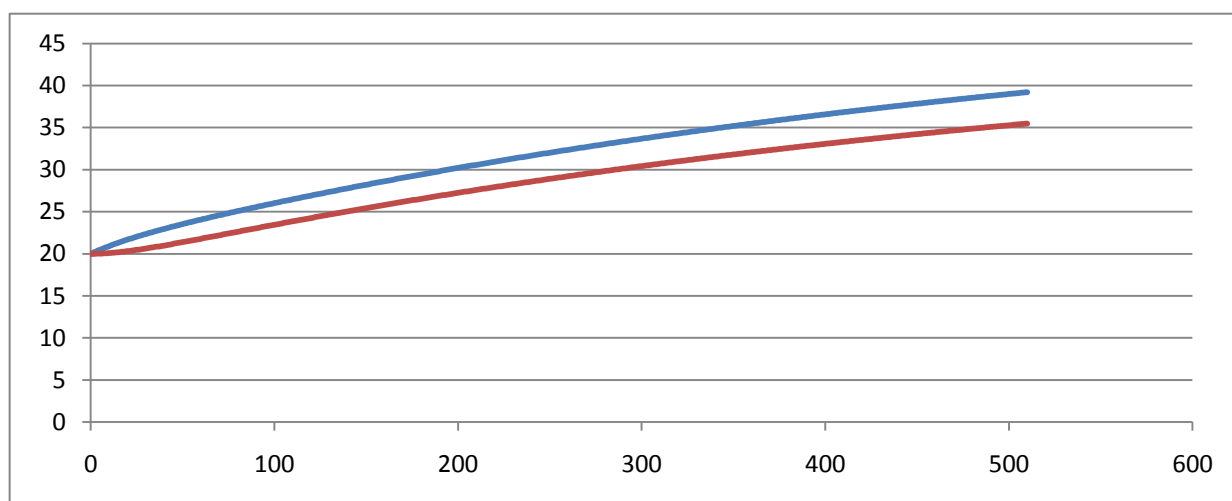
4 Θερμική αντίσταση γραφίτη.(όμοια με 2)

5.1 Απαγωγή θερμότητας προς το περιβάλλον με συναγωγή. Επιφάνεια επαφής 6000 cm^2 , συντελεστής μεταφοράς θερμότητας : $15 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$

5.2 Ορισμός της θερμοκρασίας περιβάλλοντος.

6.1 Μέτρηση θερμοκρασίας στον εσωτερικό γραφίτη που βρίσκεται σε επαφή με τις μεμβράνες και δεν ψύχεται επαρκώς.

6.2 Μέτρηση θερμοκρασίας στον εξωτερικό γραφίτη που βρίσκεται σε επαφή με τις μεμβράνες και δεν ψύχεται επαρκώς.



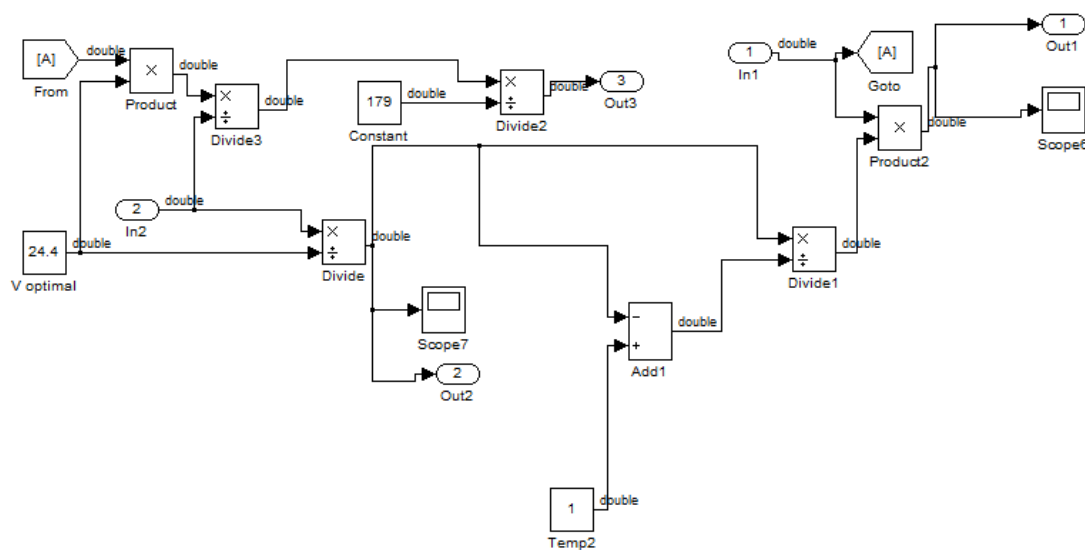
Διάγραμμα 4.9 Διαγράμματα Θερμοκρασίας – Χρόνου για ανάληψη ισχύος 245 Watt για 500 sec.

Στο διάγραμμα 4.9 Παρατηρείται η αναμενόμενη διαφορά στην θερμοκρασία μεταξύ του εσωτερικού κομματιού του γραφίτη και του εξωτερικού, της τάξης των 5°C.

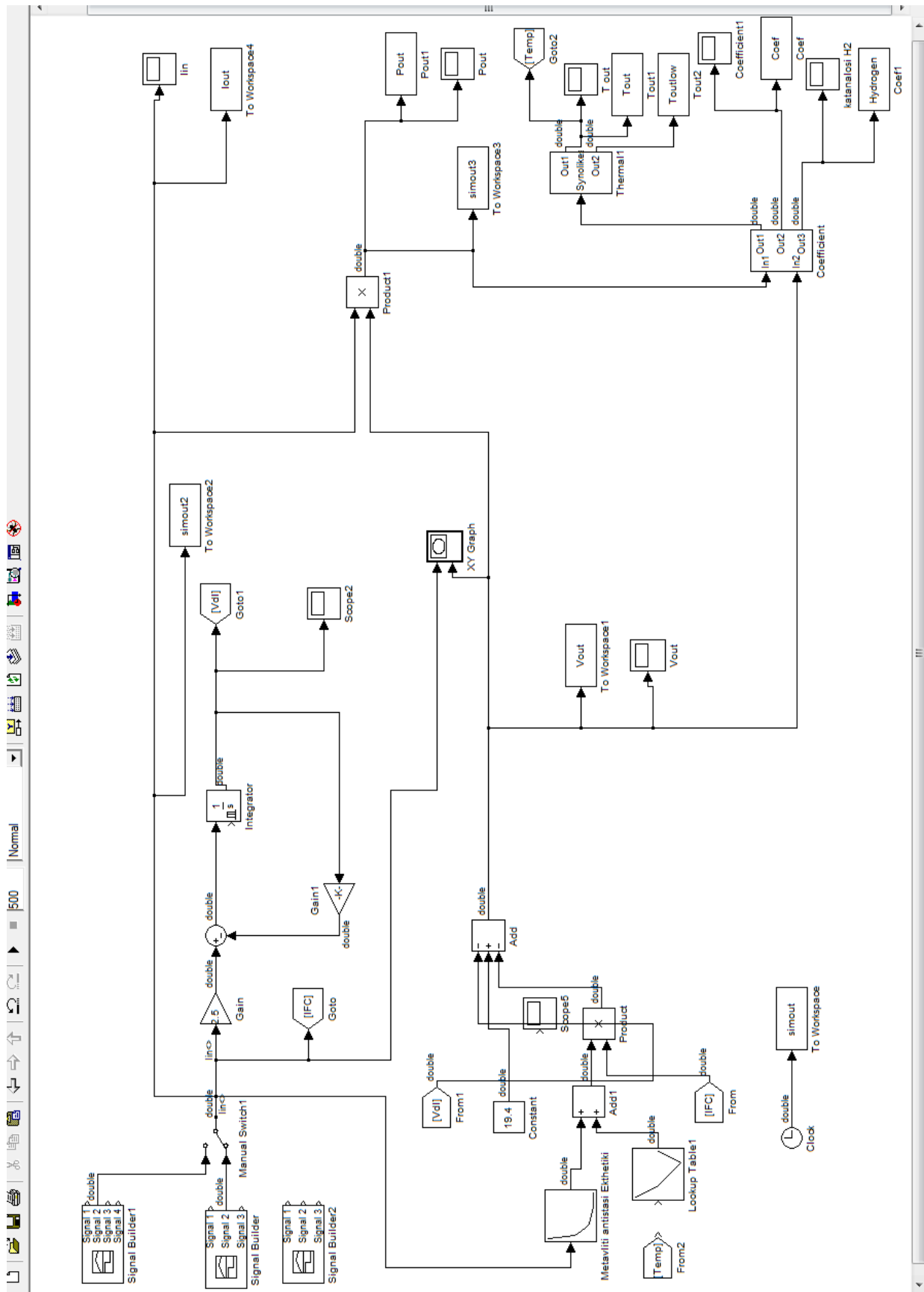
4.6.4 Υλοποίηση Μοντέλου συντελεστή απόδοσης – Κατανάλωσης Υδρογόνου σε Simulink

Για την κατασκευή του μοντέλου απόδοσης – Κατανάλωσης Υδρογόνου υλοποιήθηκαν οι εξισώσεις του κεφαλαίου 4.5. Η υλοποίησή τους φαίνεται στο σχήμα 4.9.

Όπως είναι φανερό το μοντέλο λαμβάνει τις στιγμιαίες τιμές τάσης – ρεύματος της κυψέλης από το μοντέλο Larminie-Dicks και εφαρμόζοντας σε αυτούς τους κατάλληλους μαθηματικούς τελεστές παράγει στην έξοδο του τον συντελεστή ισχύος η , τις θερμικές απώλειες και την κατανάλωση σε υδρογόνου στην είσοδο της κυψέλης.



Σχήμα 4.9 Υλοποίηση Μοντέλου συντελεστή απόδοσης – κατανάλωσης Υδρογόνου σε Simulink.



Σχήμα 4.10 Συνολικό μοντέλο που περιλαμβάνει τα μοντέλα των κεφαλαίων 4.6.1, 4.6.2, 4.6.3

5. Πειραματική Επιβεβαίωση του Προτεινόμενου μοντέλου

Στο κεφάλαιο 4.6 προτάθηκε και υλοποιήθηκε ένα ηλεκτρικό ισοδύναμο μοντέλο για την προσομοίωση της λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου τύπου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων. Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφονται αναλυτικά οι προδιαγραφές λειτουργίας της υπό μελέτη κυψέλης σύμφωνα με τον κατασκευαστή και πραγματοποιούνται πειραματικές μετρήσεις για ένα πλήθος σεναρίων που χρίζουν μελέτη. Τέλος συγκρίνονται οι πειραματικές τιμές με αυτές που προβλέπει το μοντέλο και σχολιάζονται οι αποκλίσεις όπου αυτές παρατηρούνται.

5.1 Χαρακτηριστικά της συστοιχίας κυψελών καυσίμου

Η συστοιχία Mark1020 ACS™ της εταιρίας Ballard είναι μία συστοιχία κυψελών καυσίμου τύπου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων. Στην υπό μελέτη διάταξη απουσίαζαν οποιαδήποτε ηλεκτρονικά ελέγχου και μετατροπείς τάσης. Τα χαρακτηριστικά της όπως τα έχει προδιαγράψει ο κατασκευαστής της φαίνονται στον πίνακα 5.1

| Έξοδοι/cell | Χαρακτηριστικό | Επεξήγηση | Τιμή/cell |
|-----------------------|----------------------|-------------------------------------|-------------|
| ισχύς | Ονομαστική ισχύς | | 25 W |
| | τάση | Τάση ανοιχτού κυκλώματος | 1V |
| | | Τάση ονομαστικής ισχύος | 0.7V |
| | Ρεύμα | Ονομαστικό ρεύμα | 35 A |
| | | Μέγιστο ρεύμα | 77 A |
| Φυσικά χαρακτηριστικά | Διαστάσεις | | 35X5X0.5 cm |
| | μάζα | | 6kg |
| Διάρκεια ζωής | Λειτουργική διάρκεια | Ελάχιστη διάρκεια ζωής | 1500hours |
| | Διάρκεια κύκλου ζωής | Αριθμός των εκκινήσεων και διακοπών | 500 |
| Είσοδοι | Χαρακτηριστικό | Επεξήγηση | Τιμή |

| | | | |
|------------------------|----------------------------|--|---------------------------|
| Καύσιμο | Καθαρότητα | Ελάχιστη συγκέντρωση H ₂ | 99,99% H ₂ Vol |
| | Πίεση | Επιτρεπτή εσωτερική πίεση | 0.2-0.8 bar |
| | Ανεκτικότητα σε προσμίξεις | Μέγιστη νόθευση He, Ar, N ₂ | 0.01% vol |
| | | Μέγιστη νόθευση σε CO, CO ₂ | 2ppm vol |
| | | Μέγιστη νόθευση υδρογονανθράκων | 1ppm vol |
| | | Μέγιστη νόθευση O ₂ | 500ppm vol |
| Λειτουργικό περιβάλλον | Θερμοκρασία | Φάσμα επιτρεπτής θερμοκρασίας περιβάλλοντος | -20°C->50°C |
| | Σχετική υγρασία | Φάσμα επιτρεπτής σχετικής υγρασίας περιβάλλοντος | 0%-95% |

Πίνακας 5.1: Χαρακτηριστικά εξεταζόμενης συστοιχίας [21].

5.2 Πειραματική διάταξη

Στο σχήμα 5.1 φαίνεται η πειραματική διάταξη. Αποτελείται από την συστοιχία των κυψελών καυσίμου, συνδεδεμένη με μεταβλητό ωμικό φορτίο(0-47 Ohms) . Ενδιάμεσα στο φορτίο και την συστοιχία παρεμβάλλεται διακόπτης για την ακαριαία σύνδεση -αποσύνδεση του φορτίου. Η συστοιχία τροφοδοτείται με υδρογόνο από φιάλη μεταλλικών υβριδίων σε πίεση 10 Bar. Παρεμβάλλονται δύο υποβιβαστές πίεσης, ένας από τα 10 στα 2 bar και ένας από τα 2 στα 0.3 ο οποίος είναι και μεγάλης ακρίβειας διάταξη ψύχεται από δύο ανεμιστήρες 10 watt ο καθένας και έχουμε δυνατότητα ρύθμισης της ταχύτητας .



Σχήμα 5.1 Από αριστερά προς τα δεξιά διακρίνονται, η κυψέλη καυσίμου ο μετρητής ροής υδρογόνου, ο υποβιβαστής πίεσης, η φιάλη μεταλλικών υβριδίων και οι μεταβλητές αντιστάσεις.

Στην διάταξη μετράμε το ρεύμα που διαρρέει την συστοιχία I_{stack} την τάση της συστοιχίας V_{stack} την θερμοκρασία της συστοιχίας σε δύο σημεία, στο κέντρο της T1 (κοντά στην μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων) και στον γραφίτη T2 στην άκρη της συστοιχίας. Τέλος μετράμε και την ροή του υδρογόνου που εισέρχεται στην κυψέλη H_2flow . Έχουμε μεγάλη δυνατότητα δειγματοληψίας (kHz) με

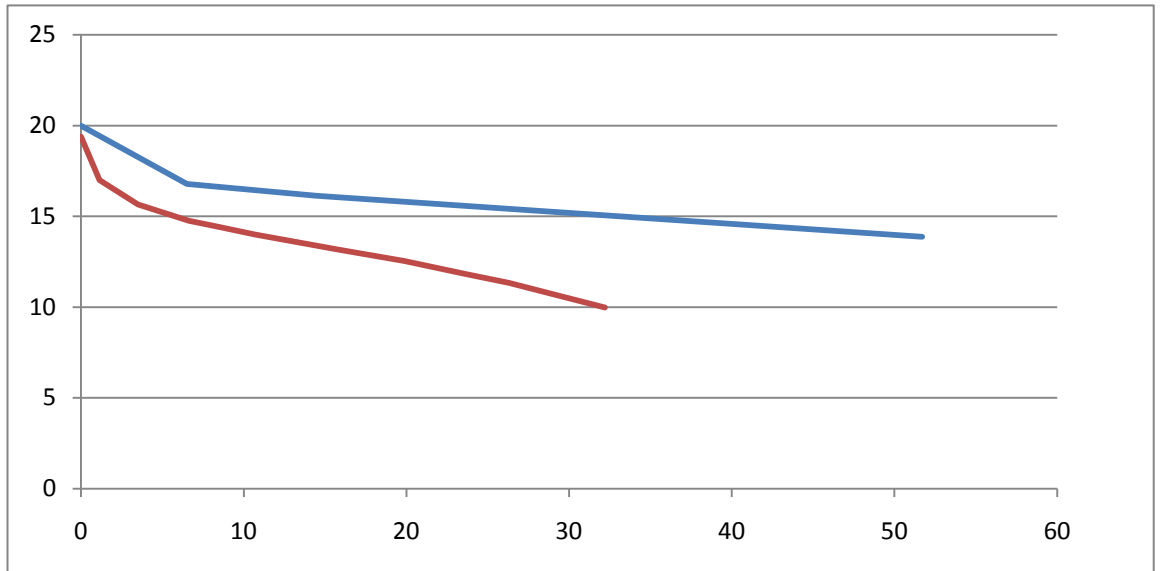
ηλεκτρονικό παλμογράφο για τις τιμές I_{stack} , V_{stack} τις τιμές T1,T2, H_2 flow τις διαβάζουμε από τις οθόνες των οργάνων και τις καταγράφουμε οπότε υπάρχει μία σχετική καθυστέρηση και η δειγματοληψία δεν μπορεί να είναι μεγαλύτερη από 10 sec η οποία όμως κρίνεται ικανοποιητική καθώς ιδικά τα μεγέθη T1,T2 δεν παρουσιάζουν γρήγορες μεταβολές.

Η ακρίβεια των οργάνων είναι δύο δεκαδικών ψηφίων για τα I_{stack} , V_{stack} H_2 flow και δύο σημαντικών ψηφίων για τις θερμοκρασίες T1,T2.

5.3 Χαρακτηριστικές κατασκευαστή - μετρούμενες χαρακτηριστικές

Ο κατασκευαστής δίνει κάποιες χαρακτηριστικές οι οποίες πρέπει να περιγράφουν την κυψέλη την στιγμή της αγοράς. Παρόλα αυτά παρατηρήσαμε σημαντική απόκλιση από αυτές.

Στο διάγραμμα 5.1 φαίνονται αυτές οι αποκλίσεις.



Διάγραμμα 5.1 Διάγραμμα τάση-ρεύμα κατασκευαστή(μπλε) – μετρούμενο V-I(κόκκινο) [21].

Οι αποκλίσεις αυτές αν και σημαντικές δικαιολογούνται καθώς η υπό μελέτη κυψέλη είναι δύο χρόνων και αποτελεί κυψέλη επίδειξης. Σαν συνέπεια η κυψέλη έχει κάνει πολλούς κύκλους επανεκκινήσεων ενώ παρέμενε και ανενεργή για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Οι παραπάνω καταπονήσεις έχουν επίδραση στον χρόνο ζωής της κυψέλης και στην απόδοση της.

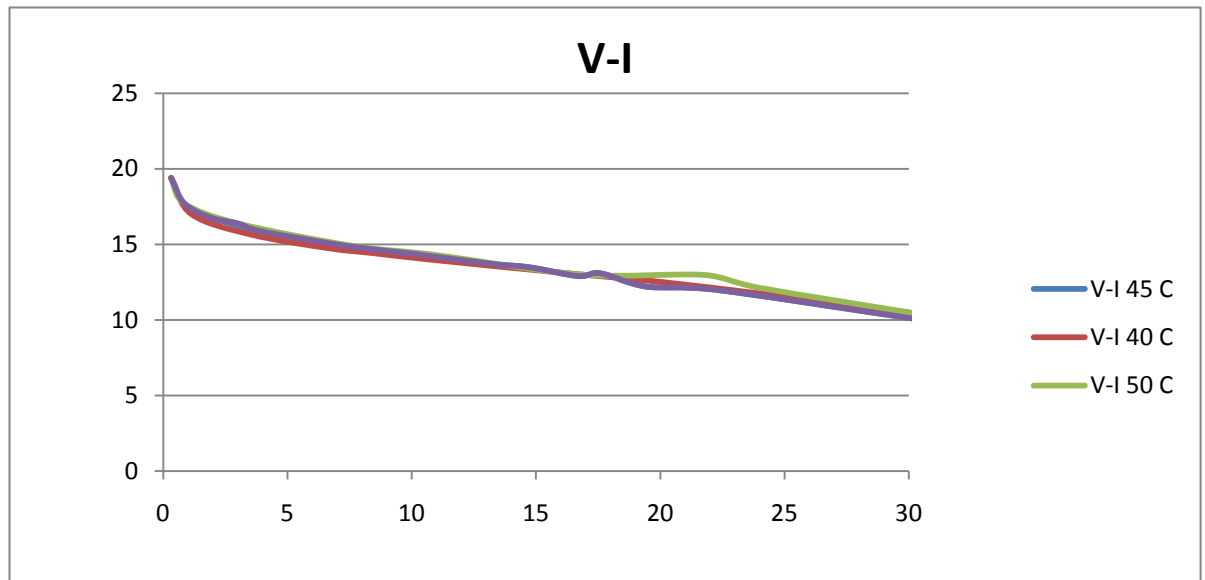
Η παραμετροποίηση του υπό εξέταση μοντέλου έγινε με την μετρούμενη χαρακτηριστική και όχι με αυτή που δίνει ο κατασκευαστής. Ενώ η επιλογή της τιμής του πυκνωτή όπως περιγράψαμε στο κεφάλαιο 4.6 έγινε με την δοκιμή ανοιχτοκύκλωσης.

5.4 Πειραματικά αποτελέσματα

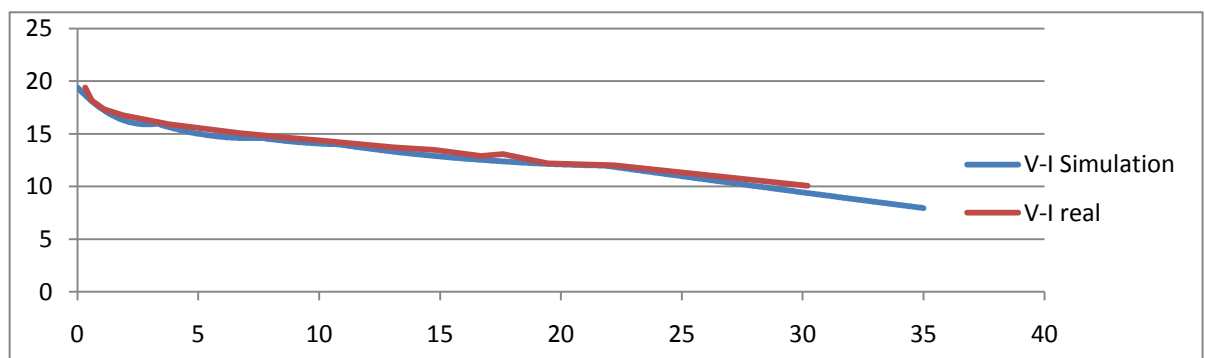
Σε κάθε πειραματικό σενάριο αυξομειώνουμε το φορτίο που είναι συνδεδεμένο στην κυψέλη και καταγράφουμε το ρεύμα, την τάση, την ροή υδρογόνου και τη θερμοκρασία της κυψέλης σε δύο σημεία της κυψέλης (I_{stack} , V_{stack} , H_2flow , $T1$, $T2$).

Στην συνέχεια βάζουμε ως είσοδο στο μοντέλο του κεφαλαίου 4.6 το μετρούμενο ρεύμα I_{stack} προσομοιώνουμε διάφορα χαρακτηριστικά της κυψέλης και τα συγκρίνουμε με τα αντίστοιχα μετρούμενα.

Αρχικά κατασκευάσαμε τις χαρακτηριστικές τάση-ρεύμα της κυψέλης για διάφορες θερμοκρασίες και συγκρίναμε τις μετρούμενες από τις προσομοιωμένες τιμές. Στο διάγραμμα 5.2 φαίνονται αυτές οι διαφορές.



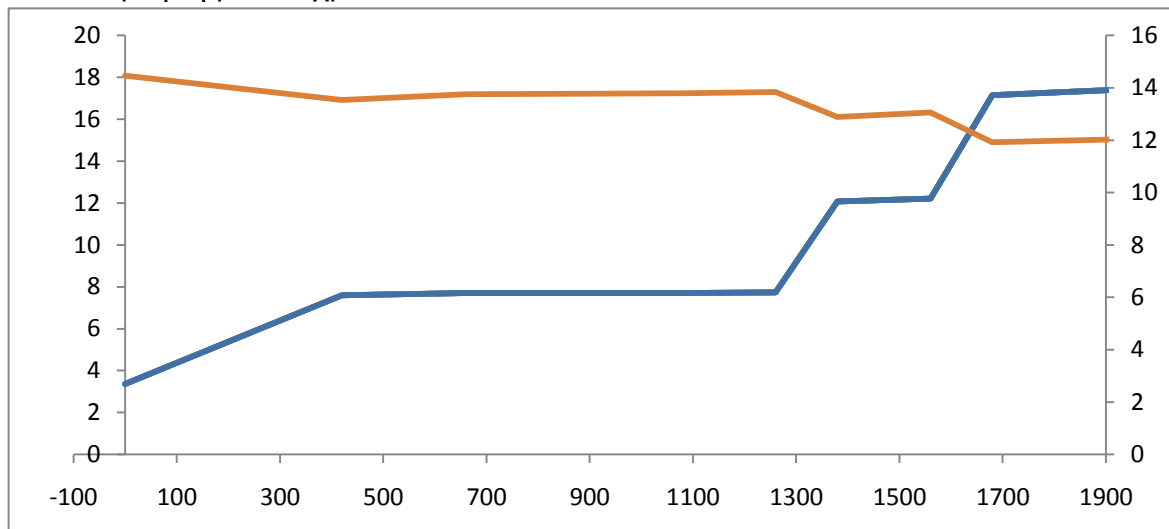
Διάγραμμα 5.2 Χαρακτηριστικές τάσης-ρεύματος για διάφορες θερμοκρασίες.



Διάγραμμα 5.3 Σφάλμα μετρούμενης- προσομοιωμένης χαρακτηριστικής τάσης-ρεύματος για θερμοκρασία 45°C.

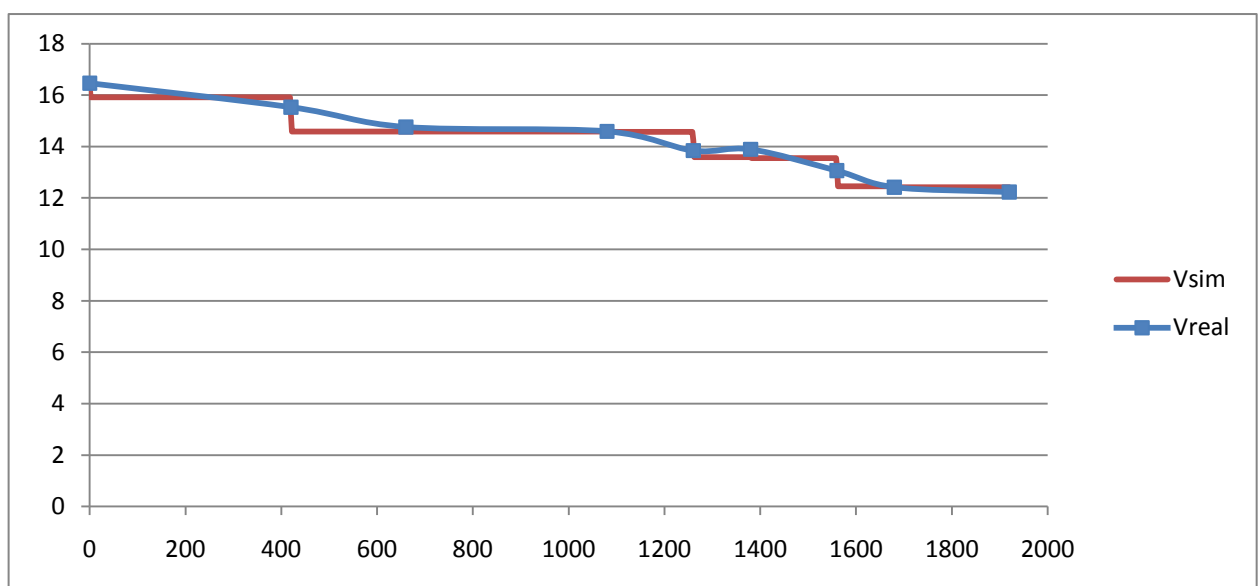
5.4.1 Κυψέλη αρχικά ανοιχτοκυκλωμένη, βηματική μείωση του φορτίου

Ακολουθούν διαγράμματα με τις μετρούμενες τιμές. Αρχικά η θερμοκρασία της κυψέλης ήταν 26°C (0W 19.4V 0A). Στην συνέχεια μειώθηκε βηματικά η αντίσταση μέχρι το ρεύμα να γίνει 17.41 A (210 W 12.03V, 14.41 A). Στο διάγραμμα 5.4 παρατηρούνται αναλυτικά οι διακυμάνσεις της τάσης – ρεύματος σε συνάρτηση με τον χρόν



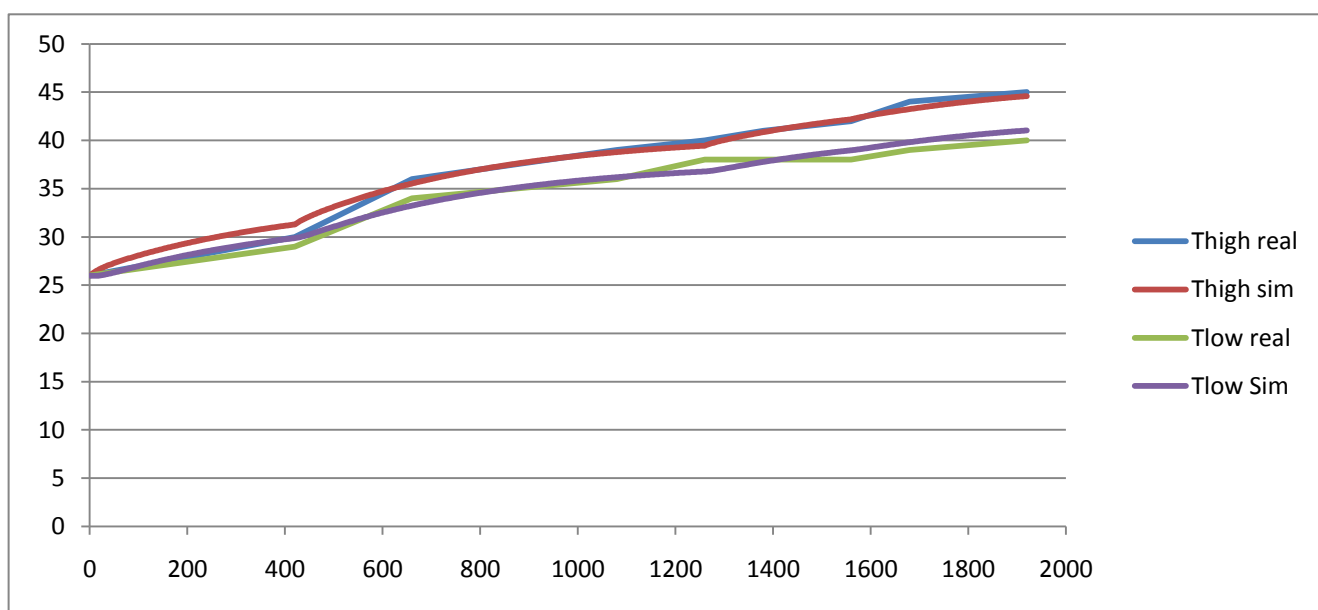
Διάγραμμα 5.5 Στο διάγραμμα φαίνονται τα Vstack – Istack συναρτήσεσι του χρόνου.

Στην συνέχεια παίρνουμε το μετρούμενο ρεύμα και το βάζουμε σαν είσοδο στο μοντέλο όπως αυτό παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο 4.6 Ακολουθούν διαγράμματα που δείχνουν τις μετρούμενες και τις προσομοιωμένες τιμές των διάφορων μεγεθών.

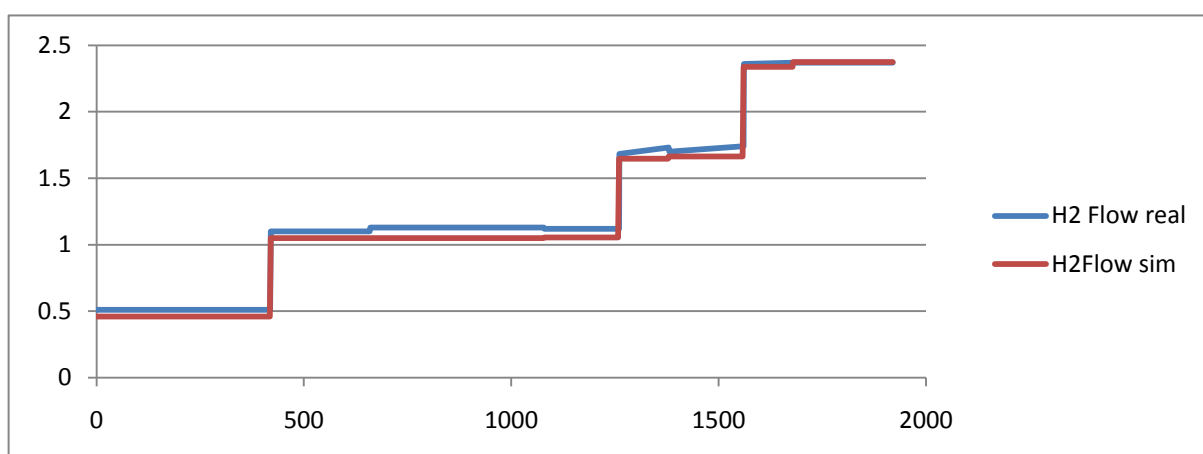


Διάγραμμα 5.6 Φαίνονται οι μετρούμενες και οι προσομοιωμένες τιμές.

Παρατηρείται ότι τα σφάλματα είναι αρκετά μικρά και οφείλονται κυρίως στην μικρή δειγματοληψία των μετρούμενων τιμών. Στην συνέχεια παρουσιάζονται διαγράμματα θερμοκρασίας και βαθμού απόδοσης που παρουσιάζουν μεγαλύτερο ενδιαφέρον.



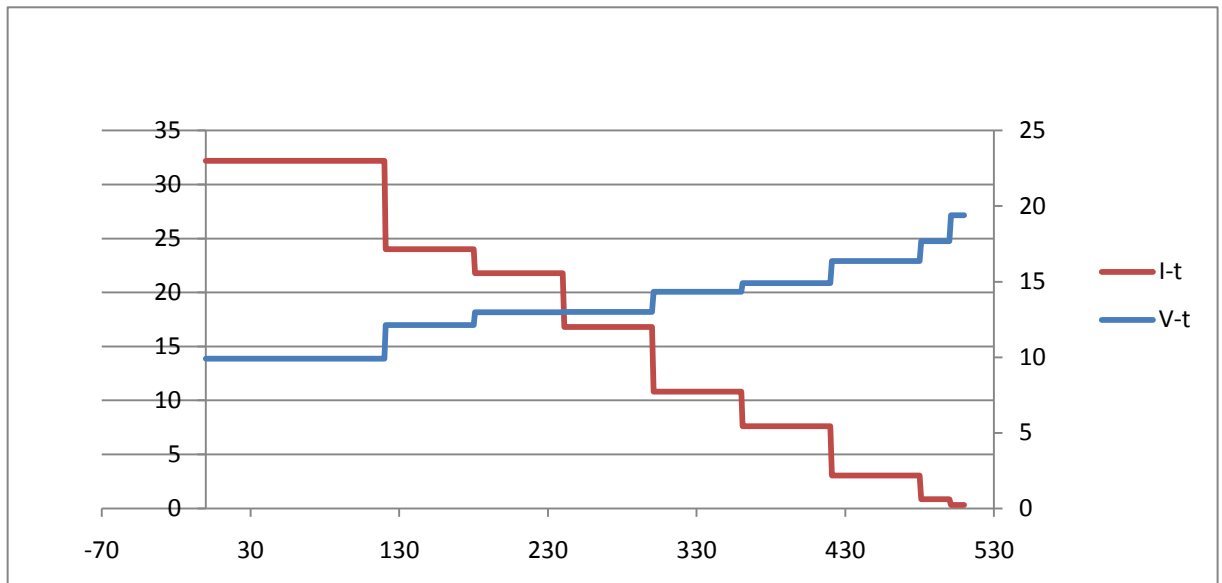
Διάγραμμα 5.7 Φαίνονται οι μετρούμενες και οι προσομοιωμένες τιμές των θερμοκρασιών στο κέντρο και στην άκρη της κυψέλης.(θερμοκρασία περιβάλλοντος 26°C)



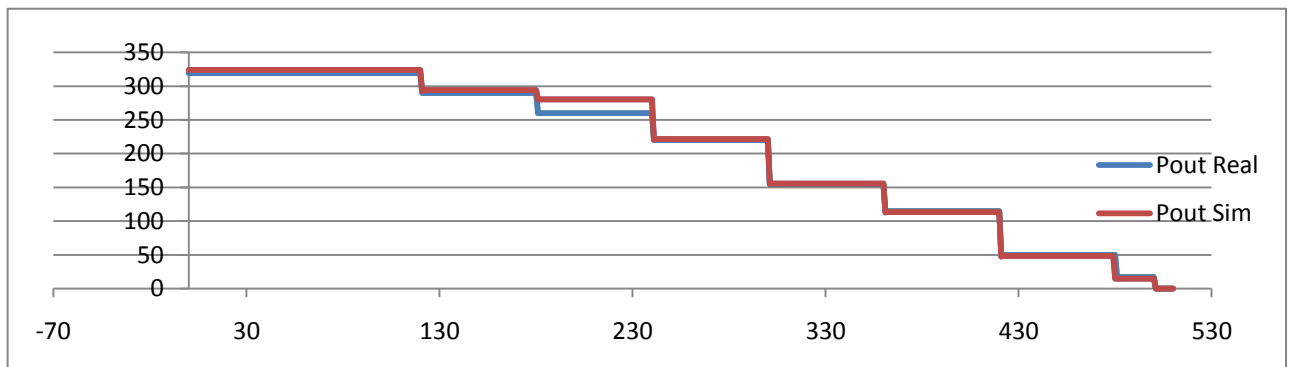
Διάγραμμα 5.8 Φαίνονται οι μετρούμενες και οι προσομοιωμένες τιμές της κατανάλωσης υδρογόνου (σε κανονικά λίτρα ανά λεπτό).

5.4.2 Κυψέλη αρχικά προθερμασμένη υπό φορτίο, σταδιακά μεγαλώνουμε την αντίσταση που είναι συνδεδεμένη στους ακροδέκτες της.

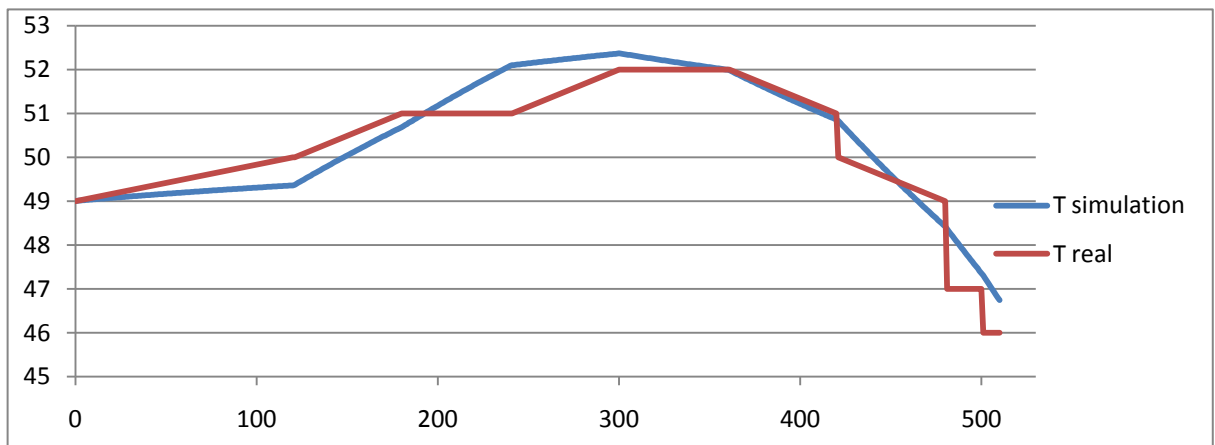
Έχοντας προθερμάνει την κυψέλη στους 49 °C και λαμβάνοντας ισχύ 311 Watt, αρχίζουμε και αυξάνουμε βηματικά την αντίσταση που συνδέουμε στην κυψέλη μέχρι να φτάσουμε σε ανοιχτοκύκλωμα με αποτέλεσμα να μειώνεται το ρεύμα και να αυξάνεται η τάση. Καταγράφουμε τις τιμές I_{stack} , V_{stack} , T_{High} , H_2flow . Στη συνέχεια βάζοντας ως είσοδο στο μοντέλο τις μετρούμενες τιμές του προσομοιώνουμε τις τιμές της τάσης, της θερμοκρασίας και της ροής. Το σφάλμα μεταξύ πραγματικών και προσομοιωμένων τιμών φαίνονται στα διαγράμματα 5.10



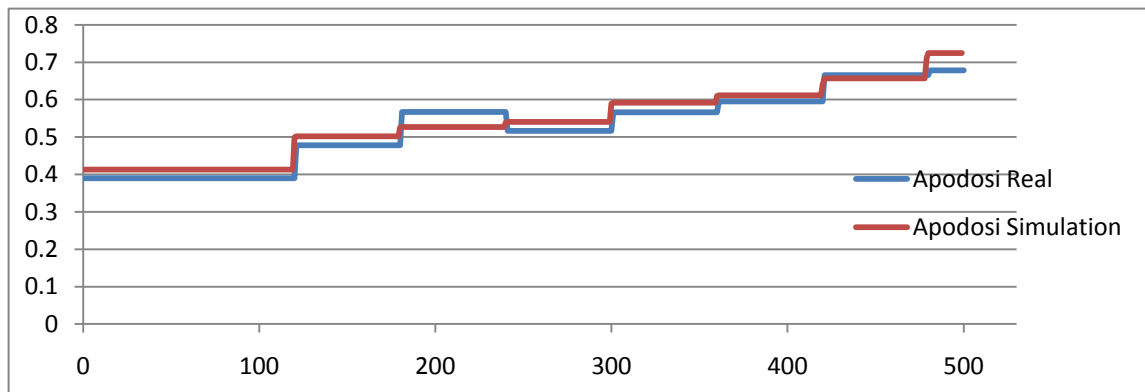
Διάγραμμα 5.9 Μετρούμενες τιμές τάσης και ρεύματος συναρτήσει του χρόνου.



Διάγραμμα 5.10 Διαφορές στις μετρούμενες – προσομοιωμένες τιμές της ισχύς εξόδου της κυψέλης ($P = I_{stack} \cdot V_{stack}$)



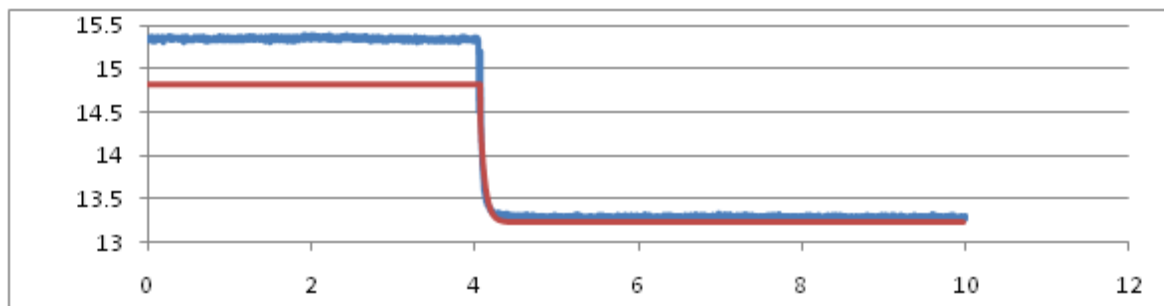
Διάγραμμα 5.11 Διαφορές στην μετρούμενη θερμοκρασία και στην προσομοιωμένη, Φαίνεται μόνο η θερμοκρασία στο κέντρο της κυψέλης T1.



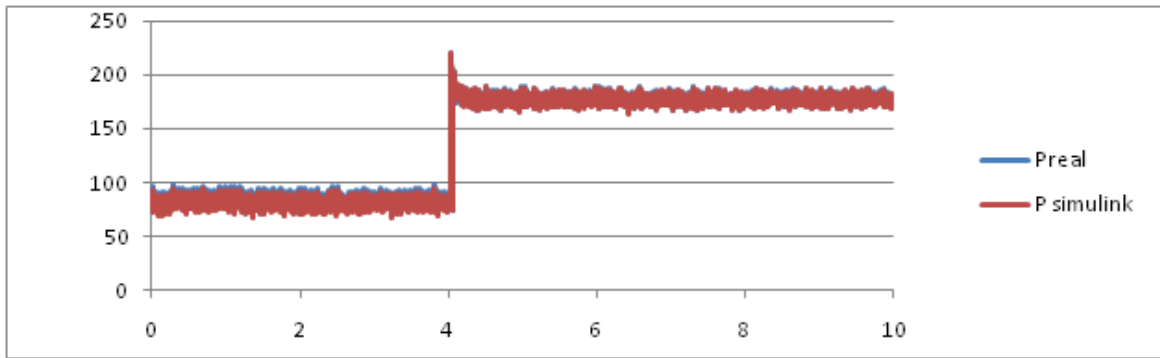
Διάγραμμα 5.12 Φαίνονται οι μετρούμενες και οι προσομοιωμένες τιμές του συντελεστή απόδοσης (%).

5.4.3 Πειράματα για τη διερεύνηση της δυναμικής συμπεριφοράς της κυψέλης.

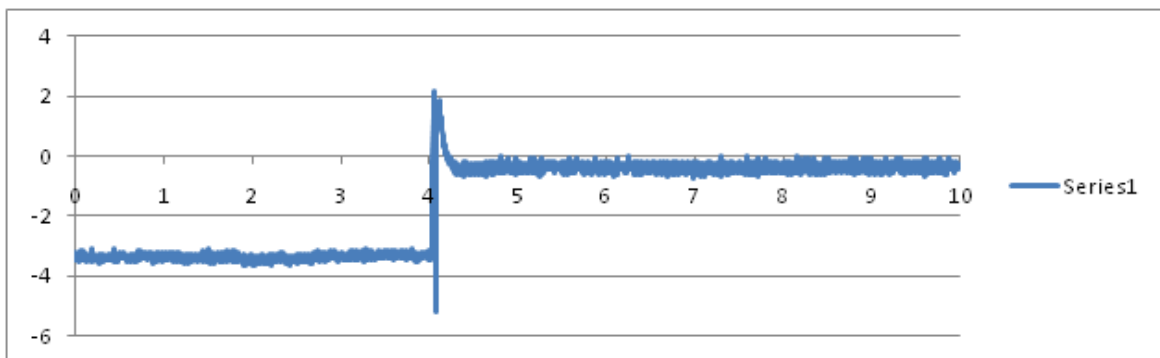
Για αυτή τη σειρά πειραμάτων αυξήθηκε η δειγματοληψία των οργάνων μέτρησης και πλέον καταγράφεται η τάση και το ρεύμα της συστοιχίας με συχνότητα 1kHz για να διερευνηθεί κατά πόσο το μοντέλο περιγράφει ικανοποιητικά μεταβατικά φαινόμενα της τάξης των μερικών δευτερολέπτων. Ακολουθούν διαγράμματα όπου εμφανίζεται η μετρούμενη τάση, η προσομοιωμένη τάση καθώς και η μετρούμενη ισχύς και η προσομοιωμένη ισχύς. Στην συνέχεια ακολουθούν διαγράμματα με την διακύμανση του σφάλματος. Ακολουθούν μετρήσεις-προσομοιώσεις στους 37oC



Διάγραμμα 5.13 Μετρούμενη-προσομοιωμένη Τάση-χρόνος

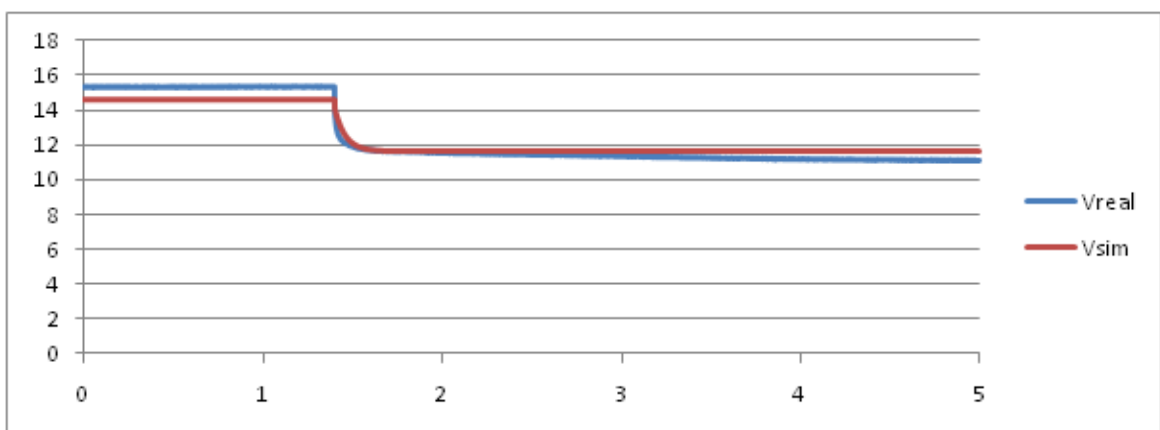


Διάγραμμα 5.14 Μετρούμενη-προσομοιωμένη Ισχύς σε Watt.

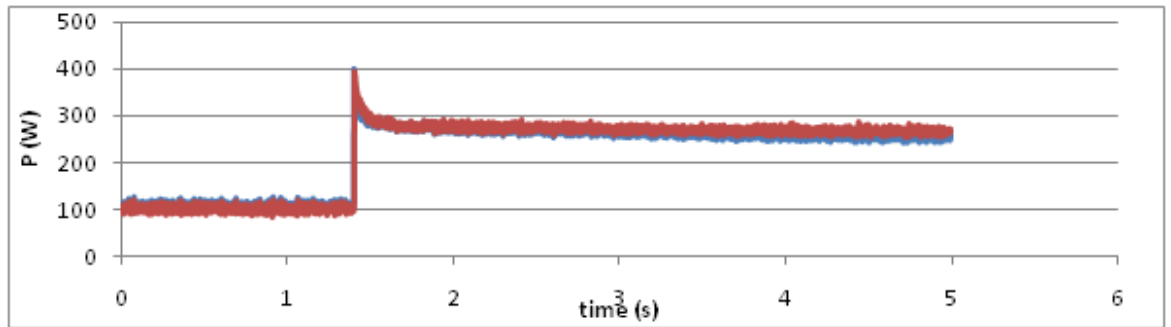


Διάγραμμα 5.15 Διακύμανση σχετικού σφάλματος της Ισχύος (%).

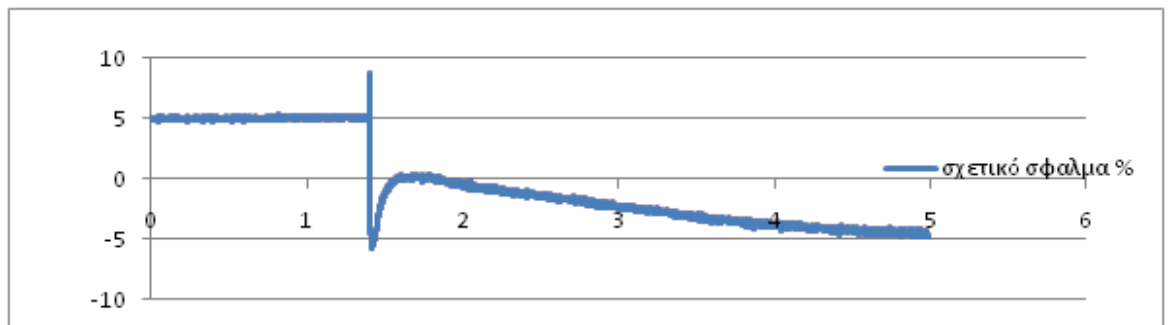
Ακολουθούν μετρήσεις-προσομοιώσεις στους 46 οC με ακαριαία μεταβολή του φορτίου από 100 Watt σε 270 Watt



Διάγραμμα 5.16 Μετρούμενη-προσομοιωμένη Τάση-χρόνος.



Διάγραμμα 5.17 Μετρούμενη-προσομοιωμένη Ισχύς σε Watt.



Διάγραμμα 5.18 Διακύμανση σχετικού σφάλματος της Ισχύος (%).

5.5 Αξιολόγηση πειραματικών αποτελεσμάτων

Το ηλεκτρικό ισοδύναμο μοντέλο που περιγράφηκε και κατασκευάστηκε στο κεφάλαιο 4.6 δέχεται ως είσοδο του μια συνάρτηση Ρεύματος-χρόνου και παράγει στην έξοδο του μία τιμή για την τάση της κυψέλης, μία τιμή για την κατανάλωση σε υδρογόνο (κανονικά λίτρα υδρογόνου ανα λεπτό), μία τιμή για τον συντελεστή απόδοσης της διάταξης και δύο τιμές για την θερμοκρασία.

Στο εργαστήριο υλοποιήθηκαν κάποια σενάρια λειτουργίας της κυψέλης και μετρήθηκαν οι παραπάνω τιμές σε μία πραγματική κυψέλη. Στην συνέχεια προσομοιώθηκε η λειτουργία της κυψέλης δίνοντας ως είσοδο στο μοντέλο το μετρούμενο ρεύμα.

Συγκρίναμε τις τιμές των μετρούμενων μεγεθών όπως αυτά προέκυψαν από το πείραμα με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της προσομοίωσης και εξήχθησαν τα εξής συμπεράσματα:

- Τα πειραματικά αποτελέσματα είναι επαναλήψιμα, δηλαδή για τις ίδιες συνθήκες πειράματος κάθε φορά παίρνουμε ίδιες μετρήσεις (αγνοώντας τυχόν σφάλματα οργάνων).

- Τα σφάλματα στην μόνιμη κατάσταση οφείλονται κατά κύριο λόγο στην μικρή ικανότητα δειγματοληψίας μας. Δεν ήταν δυνατό να καταγράψουμε τιμές συχνότερα από 10 sec, ενώ συνήθως καταγράφαμε τιμές κάθε λεπτό.
- Τα σφάλματα στα δυναμικά φαινόμενα ήταν κατά κύριο λόγο σφάλματα στην τιμή του ρεύματος αφού αυτό μετριοταν με αμπεροτσιμπίδα η οποία εισάγει σχετικά μεγάλο σφάλμα για μικρό ρεύμα.
- Το σφάλμα, όταν αυτό υπάρχει, είναι σχετικά μικρό, και δεν παρουσιάζει τιμές μεγαλύτερες του 5 % σε καμία περίπτωση.
- Πολύ καλή εκτίμηση της θερμοκρασίας, τόσο της τελικής θερμοκρασίας ισορροπίας, όσο και της διακύμανση αυτής.

6. Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία αναλύθηκε η λειτουργία των κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC), καθώς και τα ηλεκτροχημικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό τους. Έπειτα, μελετήθηκαν διάφορα ηλεκτρικά μοντέλα περιγραφής μια κυψέλης, αξιολογήθηκαν και έγινε η επιλογή του καταλληλότερου, για την περιγραφή της υπό μελέτη διάταξης, στο εργαστήριο. Στην συνέχεια αναπτύχθηκε ένα μοντέλο προσομοίωσης της κυψέλης καυσίμου, το οποίο περιγράφει τις ηλεκτρικές χαρακτηριστικές της κυψέλης τόσο στην μόνιμη κατάσταση όσο και σε δυναμικές μεταβολές του φορτίου, προβλέπει την θερμοκρασία αυτής, την κατανάλωση σε υδρογόνο αλλά και τον συντελεστή απόδοσης της διάταξης. Το προτεινόμενο μοντέλο αποτελεί κατάλληλη τροποποίηση του μοντέλου Larminie-Dicks, για να γίνεται πρόβλεψη της θερμοκρασίας της κυψέλης, κάνοντας χρήση της μεθόδου συγκεντρωμένων παραμέτρων.

Η πειραματική επιβεβαίωση του προτεινόμενου μοντέλου πραγματοποιήθηκε σε συστοιχία κυψελών καυσίμου ονομαστικής ισχύος 500 W, στο εργαστήριο Ηλεκτρικών Μηχανών και Ηλεκτρονικών Ισχύος του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η προσαρμογή των παραμέτρων του μοντέλου βασίστηκε στην ελαχιστοποίηση του σφάλματος μεταξύ πειραματικών δεδομένων και αποτελεσμάτων προσομοίωσης. Επιβεβαιώθηκε ότι το προτεινόμενο ισοδύναμο ηλεκτρικό μοντέλο μπορεί να προσεγγίσει αξιόπιστα τη δυναμική συμπεριφορά της κυψέλης καυσίμου τύπου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων και μετά από αιφνίδιες μεταβολές του φορτίου.

Το προτεινόμενο μοντέλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συστήματα κυψελών καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων, σε εκτιμητή κατάσταση, για εφαρμογές συστημάτων ελέγχου χωρίς αισθητήρες. Επιπλέον, καθοριστική ήταν η συμβολή του μοντέλου στην ανάπτυξη των ηλεκτρονικών ισχύος του Ηλεκτροκίνητου Οχήματος «Προμηθέας» που σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, στο πλαίσιο συμμετοχής σε Πανευρωπαϊκό Διαγωνισμό Εξοικονόμησης καυσίμου.

6.1 Συμπεράσματα – Επιστημονική συνεισφορά εργασίας.

Οι κυριότεροι τύποι κυψελών καυσίμου είναι:

- Αλκαλική κυψέλη καυσίμου (Alkaline Fuel Cell-AFC)
- Κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane-PEMFC)
- Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cell-PAFC)
- Κυψέλη καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cell-MCFC)
- Κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων (Solid Oxide Fuel Cell-SOFC)

Μεταξύ των τύπων αυτών οι κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC), παρουσιάζουν ιδιαίτερα πλεονεκτήματα όπως μεγάλη πυκνότητα ισχύος, του υψηλό βαθμό απόδοσης, του μικρό χρόνο εκκίνησης, μεγάλη διάρκεια ζωής και χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες λειτουργίας.

Τα σημαντικότερα μοντέλα που έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία για κυψέλες καυσίμου και συσχετίζουν τα ηλεκτροχημικά φυσικά χαρακτηριστικά με τις παραμέτρους των μοντέλων είναι το μοντέλο Larminie-Dicks, το μοντέλο Larminie και το μοντέλο Wingelaar. Το μοντέλο που προτείνεται στην παρούσα εργασία βασίζεται στην τοπολογία του μοντέλου Larminie-Dicks με κατάλληλη θεώρηση της μεταβολής των παραμέτρων του με τη θερμοκρασία.

Το μοντέλο αυτό δέχεται ως είσοδο του μια συνάρτηση ρεύματος-χρόνου και παράγει στην έξοδο του την τάση της κυψέλης καυσίμου, την κατανάλωση σε υδρογόνο, τον συντελεστή απόδοσης της διάταξης και την κατανομή της θερμοκρασίας.

Στο εργαστήριο υλοποιήθηκαν ορισμένες περιπτώσεις λειτουργίας της κυψέλης και μετρήθηκαν οι παραπάνω τιμές για την κυψέλη ισχύος 500 W που χρησιμοποιήθηκε στην διάταξη ηλεκτρικής κίνησης του πρότυπου οχήματος «Προμηθέας». Στην συνέχεια προσομοιώθηκε η λειτουργία της κυψέλης και η σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα αντίστοιχα πειραματικά οδήγησε στα εξής συμπεράσματα:

Τα πειραματικά αποτελέσματα είναι ικανοποιητικά επαναλήψιμα, δηλαδή για τις ίδιες συνθήκες πειράματος κάθε φορά λαμβάνονται αντίστοιχες ίδιες μετρήσεις (οι αποκλίσεις μπορούν να αποδοθούν στα σφάλματα μέτρησης).

Τα σφάλματα στην μόνιμη κατάσταση οφείλονται κατά κύριο λόγο στην μικρή ικανότητα δειγματοληψίας (δεν ήταν δυνατό να καταγράφουν τιμές συχνότερα από 10 sec, ενώ συνήθως καταγράφηκαν τιμές κάθε λεπτό).

Τα σφάλματα στη διάρκεια δυναμικών φαινομένων αφορούσαν κατά κύριο λόγο στην τιμή του ρεύματος (η χρησιμοποιούμενη αμπεροτσιμπίδα εισάγει σχετικά σημαντικό σφάλμα σε μικρές τιμές ρεύματος).

Το μέγιστο σφάλμα που παρατηρήθηκε σε όλες τις περιπτώσεις και τα μεγέθη που μετρήθηκαν (τάσεις, ρεύματα, θερμοκρασίες, κατανάλωση υδρογόνου) ήταν 5%.

6.2 Εργασίες για περαιτέρω διερεύνηση

Μετά την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής αναδείχθηκαν τα παρακάτω σημεία για τα οποία είναι σκόπιμη περαιτέρω διερεύνηση:

- Το μοντέλο περιγράφει τη λειτουργία συστοιχίας κυψελών μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων με μοναδική περιφερειακή διάταξη ένα ανεμιστήρα, ο οποίος χρησιμοποιείται ταυτόχρονα για την παροχή οξυγόνου και απαγωγή θερμότητας. Σε περιπτώσεις ξεχωριστών διατάξεων παροχής οξυγόνου και απαγωγής θερμότητας το μοντέλο θα χρειασθεί κατάλληλη προσαρμογή.
- Σε κυψέλες οι οποίες χρησιμοποιούν υπερπυκνωτές ή μπαταρίες για την ανάληψη απότομων μεταβολών φορτίου θα απαιτηθεί κατάλληλη επέκταση του μοντέλου.
- Η γεωμετρία των πλακών γραφίτη και του τρόπου ψύξης της κυψέλης παίζει κρίσιμο ρόλο για τον προσδιορισμό των παραμέτρων του θερμικού μοντέλου. Διαφορετική γεωμετρία πλακών ή/και διαφορετικός τρόπος απαγωγής της θερμότητας (π.χ. υδρόψυξη) θα απαιτήσει μεταβολή του μοντέλου για την περιγραφή της κυψέλης.

Επομένως ενδεχομένως να απαιτηθεί σημαντική επέκταση του προτεινόμενου μοντέλου προκειμένου να χρησιμοποιηθεί για όλες τις τεχνολογικές διαφοροποιήσεις των κυψελών καυσίμου τύπου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων.

Βιβλιογραφία

- [1] Larminie J., Dicks A.: Fuel Cell Systems Explained. Wiley, 2000.
- [2] Γκούγκας Η. Ανάλυση Λειτουργίας και Ισοδύναμων ηλεκτρικών κυκλωμάτων για τη μελέτη της δυναμικής συμπεριφοράς κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC). Ε.Μ.Π. Αθήνα 2009.
- [3] Ψαρός Π. Προσομοίωση κυψελών καυσίμου με το πρόγραμμα SPICE και σχεδίαση μετατροπών ηλεκτρονικών ισχύος για κυψέλες καυσίμου. Ε.Μ.Π. Αθήνα 2004.
- [4] Spiegel Colleen: PEM fuel cell Modeling and Simulation using Matlab. Elsevier, 2008.
- [5] Ιωάννης Μεξής: Τεχνικές προσομοίωσης συστημάτων κυψελών καυσίμου. Διπλωματική εργασία, Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2006.
- [6] Types of Fuel Cells.
http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc_types.html
- [7] Ryan O'Hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella, Fritz B. Prinz: Fuel Cell Fundamentals. Wiley, 2006.
- [8] Ζουντουρίδου Ε., Ανάλυση-Λειτουργία κυψελών καυσίμου και προσομοίωση λειτουργίας κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, Διπλωματική Εργασία ΕΜΠ, Αθήνα 2006.
- [9] Haubrock, Jens: Parametrierung elektrischer äquivalentschaltbilder von PEM Brennstoffzellen. Διδακτορική Διατριβή Πανεπιστημίου Μαγδεμβούργου Γερμανίας, 2007.
- [10] Wikipedia: http://en.wikipedia.org/wiki/Proton_exchange_membrane_fuel_cell
- [12] Thomas C., Zalowitz M.: Fuel Cells Green Power. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, 2000
- [13] Karris Steven T.: Introduction to Simulink with Engineering Applications. Orchard Publications, 2nd edition, 2008
- [14] J.R.J. Larminie: Current Interrupt Techniques for Circuit Modelling. IEEE Colloquium on Electrochemical Measurement, pp. 12/1-12/6, 2004.
- [15] P. J. H. Wingelaar, J. L. Duarte, M.A.M. Hendrix: Dynamic characteristics of Pem fuel cells. Power Electronics Specialists Conference, 2005. IEEE 36th Volume, Issue, Page(s):1635 – 1641, 16-16 June 2005.

- [16] Παππάς Β., Θερμική Ανάλυση Κινητήρα Επαγωγής, Διπλωματική εργασία, Ε.Μ.Π. Αθήνα 2004.
- [17] Shell Eco Marathon Official Rules 2010.
- [18] Spanish Hydrogen Association <http://www.aeh2.org/en/h2data.htm>
- [19] Jinfeng Wu, Xiao Zi Yuan, Haijiang Wang, Mauricio Blanco, Jonathan J. Martin and JiuJun Zhang: Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques. International Journal of Hydrogen Energy Volume 33, Issue 6, pp 1735-1746, March 2008
- [20] National Physical Laboratory Kaye & Laby
http://www.kayelaby.npl.co.uk/general_physics/2_3/2_3_3_6.html
- [21] Mark1020 ACS Fuel stack Product Manual and Integration Guide, Ballard 2008.
- [22] W. Choi, P. N. Enjeti, J.W. Howze: Development of an equivalent circuit model of a fuel cell to evaluate the effects of inverter ripple current.
- [23] Garnier, J., Pera, M.C., Hissel, D. Harel, F. Candusso, D. Glandut, N. Diard, J.P. De Bernardinis, A. Kauffmann, J.M. Coquery, G.: Dynamic PEM fuel cell modeling for automotive applications. IEEE 58th Vehicular Technology Conference, 2003. VTC 2003-Fall. 2003.
- [24] Gasser, Felix: An analytical, control-oriented state space model for a PEMfuel cell system. Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Λοζάνης, 2005.
- [25] J.B. Jia, Y.T. Cham, Y. Wang, Frank Lewis: The electrical dynamic response study of PEMFC as a backup power supply. IEEE International Conference Control and Automation Guangzhou, China, 2007.
- [26] Μαραμπέας Παντελής: Νέα τοπολογία ηλεκτρονικών ισχύος για εφαρμο-
- [27] Ryan O'Hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella, Fritz B. Prinz: Fuel Cell Fundamentals. Wiley, 2006.
- [28] Shannon C. Page, Adam H. Anbuky, Susan ÄP. Krumdieck, and Jack Brouwer: Test Method and Equivalent Circuit Modeling of a PEM Fuel Cell in a Passive State. IEEE Transactions on Energy Conversion, Vol. 22, Issue 3, pp. 764 – 773, Sept. 2007.
- [29] Pukrushpan Jay T., Stefanopoulou Anna G., Peng Huei: Control of Fuel Cell Power Systems. Springer, 2004 (1st edition).

- [30] P. J. H. Wingelaar, J. L. Duarte, M.A.M. Hendrix: Dynamic characteristics of Pem fuel cells. Power Electronics Specialists Conference, 2005. IEEE 36th Volume, Issue, pp. 1635 – 1641, June 2005.
- [31] C. Wang, H. Nehrir, S.R. Shaw: Dynamic models and mode validation for PEM fuel cells using electrical circuits. IEEE Transactions on Energy Conversion, Vol. 20, No. 2, June 2005.